Série A, nº 3907
Nº d'ordre :
4758

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Simon GERSTENKORN

1re *THÈSE*

Étude du plutonium par spectroscopie à haute résolution : contribution à la classification du spectre d'arc et détermination du moment magnétique de ^{239}Pu

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 31 mai 1962 devant la Commission d'examen :

MM.	KASTLER	*Président*
	JACQUINOT	*Examinateurs*
	LENNUIER	
	PIATIER	*Invité*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538127_0022

Série A, nº 3907
Nº d'ordre :
4758

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Simon **GERSTENKORN**

1re *THÈSE*

Étude du plutonium par spectroscopie à haute résolution : contribution à la classification du spectre d'arc et détermination du moment magnétique de ^{239}Pu

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 31 mai 1962 devant la Commission d'examen :

MM.	KASTLER	*Président*
	JACQUINOT	*Examinateurs*
	LENNUIER	
	PIATIER	*Invité*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M[lle] COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M[lle] CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M[lle] LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M[me] TONNELAT ...	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
M[me] CHAIX	T	Chimie biologique.
M[me] HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
M[me] DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
M[me] LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPÈS	T	Zoologie.
PULLMAN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODÉ	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M^lle^ JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des haules énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
M^me^ ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA		Études des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radioéléments.
M^lle^ QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
M^me^ COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
M^lle^ FOURCROY		Biol. végétale (S.P.C.N.)
M^me^ CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M^lle^ VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
CORABŒUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE	T	Tech. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE		Phys. E.N.S. (Orsay)

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

À MES MAÎTRES

A MONSIEUR P. JACQUINOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Hommage de respectueuse gratitude

A MONSIEUR JEAN BLAISE

Maître de Recherches au C. N. R. S.

Hommage d'amicale reconnaissance

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS DÉPORTÉS

A TOUTE MA FAMILLE

A tous ceux qui me sont chers

A Jacques et Margot COHN

A Robert WEIL

Témoignage d'affection

Ce travail a été effectué au C. N. R. S. (Bellevue) dans le laboratoire Aimé Cotton dirigé par M. le Professeur Jacquinot, dans le cadre du contrat CEA-Jacquinot, et ma présence dans ce laboratoire est due à l'initiative de M. Artaud, Chef de la Section de Contrôle Analytique des Matériaux et de M. Huré, Chef du Service de Chimie, auxquels je tiens à exprimer ma gratitude pour le soutien permanent et l'aide jamais démentie qu'ils m'ont apportés en toute occasion.

Mes remerciements vont également à M. Piatier, Directeur des Matériaux et Combustibles Nucléaires du CEA et à M. Salesse, Chef du Département de Métallurgie, ainsi qu'à M. Roth, Chef du Service des Isotopes Stables, pour l'intérêt constant qu'ils ont bien voulu apporter à ce travail.

Au laboratoire Aimé Cotton, l'accueil chaleureux et les conseils fréquents et efficaces de M. le Professeur Jacquinot furent pour moi une source permanente d'encouragement ; qu'il me soit permis ici de lui exprimer ma profonde reconnaissance.

La présence de M. J. Blaise au laboratoire fut déterminante pour mener à bien ce travail ; après m'avoir d'abord initié à la fois aux secrets de la classification des spectres complexes et au fonctionnement du Fabry-Pérot photoélectrique, M. J. Blaise a ensuite, sans cesse, dirigé ma tâche ; je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude. De fructueuses discussions au laboratoire avec le Dr. D. R. Jackson, R. Chabbal, M. Diringer, G. Gluck et R. J. Champau m'ont été bien précieuses et je les en remercie vivement.

Auprès de M. Grison, Chef du Département du Plutonium, j'ai trouvé un appui constant pour l'obtention du plutonium nécessaire à cette étude. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance ainsi qu'à ses collaborateurs, M. Regnault son adjoint et M. Chaput, Ingénieur à la Section d'Études Chimiques et Analytiques des Combustibles Irradiés, qui a personnellement procédé au chargement des lampes avec le plutonium.

La réalisation et l'équipement par M. Decoster, Agent Technique à la Section de Contrôle Analytique des Matériaux, de la « boîte à gants » ainsi que de la partie chaude de l'installation me permirent de travailler avec le maximum de confort et de sécurité ; je lui en suis très reconnaissant, ainsi qu'à M. Treillou, électronicien (D. M. C. S.) qui a bien voulu se charger de la partie électronique du montage.

Je tiens également à remercier M. Demi, Ingénieur, Chargé des Services Techniques, ainsi que tout le personnel du Laboratoire Aimé Cotton et du Laboratoire de Spectrographie de Saclay, pour la collaboration qu'ils m'ont obligeamment fournie à de nombreuses reprises.

M. le Dr. L. Bovey, Chef du Groupe Spectroscopique de Harwell, en mettant à notre disposition, d'une part ses listes de différences de nombres d'ondes, et d'autre part une lampe sans électrodes a permis de renouveler l'intérêt de ce travail ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes chaleureux remerciements.

Thèse de Paris, 1962

Laboratoire Aimé Cotton
Centre national de la Recherche scientifique
(Professeur P. Jacquinot)
1, Place Aristide-Briand, Bellevue (S.-et-O.)

ÉTUDE DU PLUTONIUM PAR SPECTROSCOPIE A HAUTE RÉSOLUTION :

I. — CONTRIBUTION A LA CLASSIFICATION DU SPECTRE D'ARC

Par

Simon GERSTENKORN

INTRODUCTION

Le premier spectre classé, grâce à la détermination des différents niveaux d'énergie (termes spectraux) liés aux diverses configurations électroniques, fut évidemment celui de l'hydrogène (série de Balmer, etc.). Le spectre atomique de l'hydrogène est particulièrement simple, car il est dû au seul électron présent dans l'atome d'hydrogène. Pour les autres éléments au fur et à mesure que le nombre d'électrons optiques augmentent, le nombre de raies observées s'élève, si bien que la densité du spectre (que l'on peut définir comme le nombre moyen de raies observées par Å) est telle qu'il devient très difficile de trouver les niveaux d'énergie des termes spectraux et de préciser les configurations électroniques des différents spectres de l'élément étudié. C'est le cas notamment des terres rares et des éléments dite de la famille des « actinides ». Si l'on considère par exemple le cas de l'uranium, on observe d'après D. W. Steinhaus [75] *300 000 raies dans un domaine de 10 000 Å soit en moyenne 30 raies par Å. Il est évident, qu'avant d'entreprendre la classification d'un tel spectre (appelé spectre complexe) il faut d'abord distinguer parmi les raies enregistrées celles relatives au spectre I, II... Ce premier travail est déjà en soi délicat car les potentiels d'ionisation des différents ions sont souvent peu élevés. Il en résulte que le spectre observé est en général constitué par un mélange de raies appartenant à des atomes dans un état plus ou moins ionisé. C'est pourquoi, toute une série de techniques a été développée ces dernières années pour construire des sources* [50] [52] [72] [80] *qui émettent sélectivement (ou du moins de préférence) le spectre I, II ou III par exemple. Une fois ce travail effectué, le nombre de raies relatif à chaque spectre reste dans le cas des spectres « complexes » encore considérable. Signalons que parmi les spectres I, II ou III c'est en général le spectre I qui est le moins aisé à classer : cela tient essentiellement au fait qu'il est plus difficile d'obtenir l'effet Zeeman du spectre d'arc que celui du spectre d'étincelles* (cf. Chap. I[er]). *Ainsi, dans le cas du plutonium, si J. R. MacNally et P. M. Griffin* [59] [60] *ont pu déterminer, grâce à l'effet Zeeman, la configuration électronique ainsi que la structure des multiplets* ^{8}F *et* ^{6}F *de* Pu II, *par contre pour le spectre d'arc du plutonium, tout restait à établir : lorsque nous avons entrepris ce travail, ni la configuration électronique, ni le multiplet fondamental n'étaient connus et la classification du spectre était inexistante.*

PREMIÈRE PARTIE

CLASSIFICATION DES SPECTRES COMPLEXES. MÉTHODES. APPLICATION A LA CLASSIFICATION DU SPECTRE D'ARC DU PLUTONIUM

En étudiant, à l'aide du spectromètre Fabry-Pérot photo-électrique, le déplacement isotopique ^{239}Pu-^{240}Pu, nous nous sommes aperçus que l'analyse systématique des figures hyperfines dues au ^{239}Pu des raies de Pu I, devrait fournir suffisamment d'informations pour aborder la classification du spectre. Remonter, à partir des renseignements donnés par l'étude des structures hyperfines, à la structure fine était bien tentant, mais avant d'entreprendre un travail extensif, il était indispensable de s'assurer que l'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici par les méthodes classiques (utilisées dans l'analyse des termes des spectres complexes) était insuffisant pour débrouiller le spectre de Pu I. L'examen de ces méthodes classiques et leur application au spectre d'arc de Pu I est exposé ci-dessous (Chap. I^{er}). Les diverses configurations possibles pour l'état fondamental sont alors examinées à la lumière de la règle de Hund (qui reste valable, même dans le cas des spectres complexes, au moins pour la configuration fondamentale) [42]. Il devient alors possible de distinguer parmi les configurations envisagées celle qui appartient à l'état fondamental de Pu I, pourvu que nous soyons capables de déterminer les valeurs de J des termes spectraux. C'est cette détermination des valeurs de J par la mesure précise des intensités des composantes hyperfines que nous avons alors entreprise selon la méthode exposée.

Méthodes générales de classification

Les principales méthodes sont les suivantes :

1° Recherche des « différences » entre les nombres d'onde des raies conduisant à des intervalles entre niveaux.

2° Recherche d'un critère permettant de grouper les raies par « famille » : ce critère pouvant être par exemple l'intensité des raies correspondant à des conditions d'excitation bien déterminées de la source. Dans le cas où la source est le four King (excitation thermique) on peut grouper les raies d'après la température nécessaire à leur formation (« classe de température ») ou encore d'après l'intensité des raies observées en absorption.

3° Détermination des valeurs de J des niveaux par :

a) Application de la loi de Landé.

b) Effet Zeeman.

c) Étude des structures hyperfines.

d) Résonance magnétique.

4° Étude du déplacement isotopique.

Aucune de ces méthodes, employée seule, ne peut fournir dans le cas des spectres complexes, suffisamment d'informations pour amorcer, même un début de classification. C'est par l'utilisation simultanée de quelques-unes des méthodes énumérées ci-dessus que l'on est parvenu, par exemple, à déchiffrer certains spectres des terres rares. Il est difficile de désigner, *a priori*, les méthodes à utiliser de préférence pour la classification du spectre d'arc d'un élément déterminé. En fait, chaque élément constitue un cas particulier et chacune des méthodes envisagées apporte son éclairage propre au problème de la classification. Nous avons réuni dans le tableau I (page 3), les méthodes employées pour tenter de classer le spectre d'arc des éléments des terres rares et de la famille dite des « actinides ». La classification des spectres d'arc des éléments Ce, Pr, Pm, Tb, Dy, Ho, Er, d'une part, et des éléments Pa, Np, Cm d'autre part, est inexistante jusqu'à présent. Pour plus de détails voir *Modern Data on the Spectra of the Rare Earth Elements* (International joint commission on spectroscopy, Moscou, 1958), par C. R. Moore [65].

La classification du spectre d'arc de l'uranium n'a pu être amorcée et étendue que grâce à l'utilisation simultanée de toutes les sources possibles d'informations. Quant au plutonium nous allons examiner en détails, la contribution qu'ont pu apporter les méthodes mises en œuvre jusqu'ici en rappelant brièvement le principe de chacune d'elles.

Recherche des « différences » entre nombre d'ondes mesurées pouvant correspondre à des intervalles entre niveaux

Cette méthode (principe de combinaison de Ritz) est la plus ancienne et est à la base de toute classification. Considérons deux niveaux A et B dont l'intervalle est D (en cm^{-1}). Pour fixer les idées, nous admettrons que ces deux niveaux appartiennent à une même configuration, paire par exemple, et que les nombres quantiques J de ces niveaux sont respectivement égaux à J_A et $J_B = J_A + 1$. Les transitions entre les niveaux X, Y, Z, appartenant à des configurations impaires et les deux niveaux A et B donneront naissance à un certain nombre m de couples de raies dont les différences $\sigma_{X_A} - \sigma_{X_B}$, $\sigma_{Y_B} - \sigma_{Y_A}$ seront toutes égales, non pas exactement à D, mais à $D \pm 2\delta\sigma$, $\delta\sigma$ étant l'incertitude

TABLEAU I

Méthodes utilisées pour la classification du spectre d'arc des éléments de Z = 58 jusqu'à 71 et pour Z = 89 à 96.

Z	Élément	Recherche des « différences »	Four King « Classe de températures »	Loi de Landé (couplage LS)	Effet Zeeman	Structure hyperfine	Déplacement isotopique	Résonance magnétique [46]	Nombres de raies classées [65]
58	Ce								0
59	Pr		X		X			X	0
60	Nd	X	X		X			X	63
61	Pm							X	0
62	Sm	X	X	X			X	X	500
63	Eu	X	X	X				X	1 156
64	Gd	X	X	X					1 217
65	Tb		X		X	X		X	0
66	Dy	X						X	0
67	Ho							X	0
68	Er				X			X	0
69	Tm	X	X					X	32
70	Yb				X				88
71	Lu	X	X						124
89	Ac								
90	Th	X			X				1 200
91	Pa								0
92	U	X	X		X	X	X		2 000
93	Np							X	0
94	Pu	en partie	X		X	X	X	X	70
95	Am	X				X	X	X	112
96	Cm						X	X	0

moyenne avec laquelle sont mesurés les nombres d'ondes σ_{X_A}. σ_{X_B}...

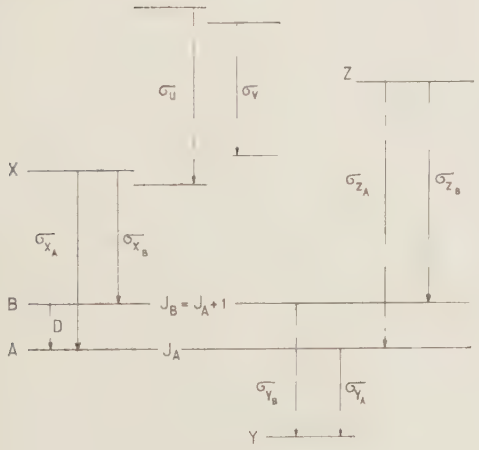


FIG. 1.

Supposons maintenant qu'à partir des N nombres d'ondes mesurés $\sigma_1 \ldots \sigma_j \ldots \sigma_N$ on ait formé toutes les différences possibles $D_{ik} = \sigma_i - \sigma_k$ $(\sigma_i > \sigma_k)$: le nombre total de différences ainsi formé est égal à $\frac{N(N-1)}{2}$ et parmi ces $\frac{N(N-1)}{2}$ différences, on devra retrouver au moins m fois la différence $D \pm 2\delta\sigma$. En fait, le nombre de fois que l'on retrouvera la différence $D \pm 2\delta\sigma$ ne sera pas égal à m, mais à un nombre $n \geqslant m$: en effet rien ne s'oppose à ce que la différence entre deux nombres d'ondes $\sigma_u - \sigma_v$ soit égale à $D \pm 2\delta\sigma$, sans que pour cela les raies σ_u et σ_v fassent partie de la « famille » des couples de raies aboutissant sur les deux niveaux A et B (fig. 1). Les différences résultant des couples de raies tels que σ_u et σ_v sont appelées « différences fortuites », par opposition aux différences dues aux couples de raies aboutissant aux niveaux A et B, appelées « différences réelles ». Ainsi lorsque, après avoir effectué toutes les $\frac{N(N-1)}{2}$ différences possibles, on trouve n différences groupées autour d'une certaine valeur D (à $\pm 2\delta\sigma$), il est clair qu'avant de pouvoir affirmer que cette différence D correspond à un intervalle entre deux niveaux, il faut s'assurer que les n différences ne sont pas « fortuites », ou encore en posant :

$$n = n_0 + m, \qquad \text{qu'on a} \qquad n_0 \ll n$$

(n nombre de différences $D \pm 2\delta\sigma$ observées, n_0 nombre de différences fortuites, m nombre de différences réelles).

Malheureusement, il est impossible de calculer le nombre n_0 de différences fortuites correspondant à une différence Δ quelconque que l'on se donnerait à l'avance ; en revanche, il est possible d'évaluer la probabilité p de rencontrer fortuitement q fois une différence arbi-

traire en fonction du nombre total N de raies mesurées et de la précision moyenne $\delta\sigma$ des mesures et en admettant que les N raies observées se répartissent d'une façon quelconque dans tout le domaine L (en cm^{-1}) étudié. Cette probabilité p est représentée par la figure 2, c'est une courbe de Gauss et la probabilité p est maximum (p_M) pour une certaine valeur de $q = q_0$, c'est-à-dire que le nombre de fois que l'on rencontrera une différence Δ donnée à l'avance sera en moyenne égale à q_0. Le calcul de p en fonction de q dans le cas général (pour N, Δ, $\delta\sigma$ et L quelconques) a été effectué par M. A. Eliachevitch dans son livre sur les terres rares [29].

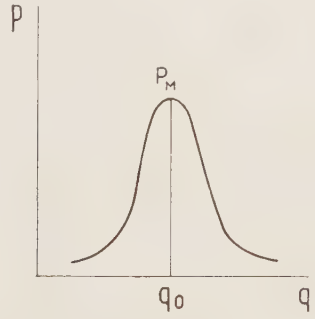


FIG. 2.

En revanche, il est facile d'évaluer q_0 en fonction de N, $\delta\sigma$, Δ et L (voir référence [29]) on obtient pour q_0 l'expression :

$$q_0 = \frac{4\delta\sigma}{L^2} N^2(L - \Delta)$$

et dans le cas où $\Delta \ll L$ on aboutit à la formule plus simple :

$$q_0 = \frac{4\delta\sigma}{L} . N^2.$$

Lorsque le nombre n de différences $D \pm 2\delta\sigma$ observées est tel que $n \gg q_0$ ($n = 10\ q_0$, par exemple) il est alors raisonnable d'admettre que cette différence D représente un écart entre deux niveaux, mais l'interprétation de cette différence mise ainsi en évidence n'est en général pas immédiate et nécessite la connaissance de données supplémentaires (par exemple, les valeurs de J des niveaux).

Cas du plutonium. — Si l'on applique ce dernier critère (seules doivent être considérées les différences D_i, D_j, telles que l'on ait $D_i - D_j \leqslant D_i - D_j \leqslant 4\delta\sigma$) aux sept différences décelées par L. Bovey [10] soit 307, 562, 896, 978, 2 096, 2 203 et 2 606 cm^{-1}, on s'aperçoit que seules les différences 2 096,0 et 2 203,6 cm^{-1} méritent d'être retenues.

Quant à l'interprétation de ces deux différences, il faut avoir recours à d'autres méthodes capables de fournir des renseignements complémentaires. Parmi ces méthodes figurent la détermination des valeurs de J et de g (facteur de décomposition de Landé) que nous exposons au paragraphe suivant.

Application de la loi de Landé. Détermination des valeurs de J

Supposons qu'à l'aide des « différences constantes » établies par le procédé qui vient d'être exposé, on soit arrivé à bâtir un multiplet dont les intervalles obéissent (même approximativement) à la règle de Landé : cela signifie que le couplage spin-orbite est du type L. S. et on en déduit immédiatement les valeurs de J ainsi que le terme spectral et en général la configuration électronique.

C'est ainsi que fut classé par Albertson [1] le spectre I du Samarium, à l'aide des « différences constantes » obtenues à partir des longueurs d'ondes mesurées par King [51] lui-même et classées d'après la température du four nécessaire à leur formation. Albertson a bâti le multiplet représenté par la figure 3. Bien que les intervalles entre les sept niveaux ne suivent pas exactement la règle de Landé (ces intervalles sont entre eux comme les nombres 1, 5 ; 2, 7 ; 3, 5 ; 4, 1 ; 4, 5 ; 4, 7 ; au lieu d'être entre eux comme 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6). Albertson fut capable de montrer que ce septuplet ne pouvait s'interpréter que comme étant le terme fondamental de Sm I, ^7F avec des valeurs de J s'échelonnant de 0 à 6 et appartenant à la configuration $4f^6 6s^2$.

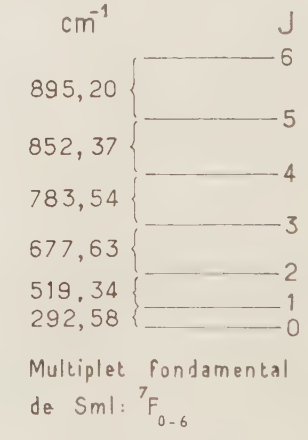


FIG. 3.

Comme le Samarium occupe parmi les terres rares la même place que le plutonium parmi les actinides, on pouvait espérer classer de la même manière le spectre du plutonium. C'est ce qu'a essayé de faire d'abord J. G. Conway [26], puis ensuite L. Bovey [10] en étudiant le spectre émis par le four de King. Nous avons

vu au paragraphe précédent que seules deux des différences obtenues par L. Bovey apparaissaient réelles : la méthode qui a si bien réussi pour la classification du Samarium I se révèle incapable de débrouiller le spectre du plutonium I.

Effet Zeeman

C'est la principale méthode employée pour la détermination des valeurs de J. Mais dans le cas des terres rares et des « actinides », on se heurte à la difficulté suivante : lorsqu'on place une source dans un champ magnétique, un arc par exemple (expériences de MacNally et Griffin avec le plutonium), on observe non pas l'effet Zeeman du spectre d'arc, mais celui du spectre d'étincelles. Néanmoins, en construisant des sources adéquates (tubes sans électrodes excités par haute fréquence [80]), il devient possible actuellement d'obtenir les figures Zeeman du spectre d'arc. Cette technique est utilisée dans le cas du plutonium par L. Bovey et Ridgeley [14] à Harwell. Toutefois, l'enchevêtrement des figures Zeeman avec les raies voisines par suite de la grande densité du spectre du plutonium, rend le déchiffrement des figures très pénible. Si pour éviter l'enchevêtrement on emploie un champ magnétique plus faible, on risque d'obtenir des figures insuffisamment résolues et inutilisables pour la détermination des valeurs de J. Or, des champs de l'ordre de 30 000 à 40 000 œrsteds utilisé par L. Bovey et Ridgeley n'étaient pas toujours suffisants pour séparer les composantes Zeeman de raies intenses de Pu I.

A cette difficulté s'ajoutent des effets de dépolarisation par les parois de la source [14] [52] contribuant à mélanger les composantes π et σ. Cependant, lorsque les figures Zeeman sont suffisamment nettes pour être déchiffrées, on obtient en plus des valeurs des deux J relatives à la transition étudiée les valeurs de g de Landé des deux niveaux responsables de la raie analysée. La connaissance des valeurs de g, associées aux valeurs de J est une aide considérable pour la classification, mais malheureusement, dans le cas du Pu I, le couplage n'étant ni LS ni JJ, il n'est pas toujours possible à partir des valeurs mesurées de g, de remonter aux termes spectraux. En résumé, l'étude de l'effet Zeeman si importante qu'elle soit, ne permet pas toujours, dans le cas des spectres complexes (exemples : Tb, Am) d'entreprendre la classification de ces spectres.

Résonance magnétique

Cette méthode consiste à mesurer directement la distance entre les sous-niveaux magnétiques M_J d'un niveau paramagnétique J [transitions atomiques de résonance magnétique], ou entre les sous-niveaux magnétiques M_F de niveau de structure hyperfine (transitions atomiques hyperfines) (fig. 4). Dans un champ magnétique H un niveau J ($J \neq 0$) se subdivise en $2J + 1$ sous-niveaux magnétiques lesquels sont équidistants de la quantité $\Delta E = g\mu H$ (g facteur de décomposition de Landé, $\mu = \frac{he}{4\pi m}$ magnétons de Bohr, H champ magnétique) et la fréquence de la transition entre deux sous-niveaux consécutifs est égale à :

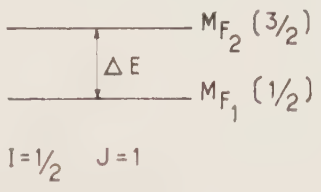


FIG. 4.

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = g \cdot \frac{H}{4\pi} \cdot \frac{e}{m} = g.O, \qquad (1)$$

O étant la fréquence de Larmor.

Cette fréquence $\Delta\nu$ est située, pour les champs que l'on sait réaliser, dans le domaine herztien et pour la mesurer il faut avoir recours aux techniques des radiofréquences (en particulier méthode cinétique de Rabi). La relation (1) montre que la mesure simultanée de H et de $\Delta\nu$ (qui peut être effectuée avec une grande précision) conduit à des valeurs de g très précises. A partir de la valeur de g ainsi déterminée, il est alors possible, pourvu que le mode de couplage de l'atome soit connu, d'identifier le terme spectral du niveau étudié. De là, on peut remonter à la configuration électronique responsable du terme identifié. En réalité, le mode de couplage de l'atome est en général inconnu et à une valeur de g donnée correspond souvent un nombre élevé de termes spectraux pouvant appartenir à diverses configurations

TABLEAU II

Z	Isotope	J	Distance entre les niveaux fondamentaux	g_J	Termes atteints	Configuration électronique	Couplage
93	^{238}Np	11/2		0,6551	[8/2, 3/2] 11/2	$5f^4 6d 7s^2$	J_j
94	^{239}Pu	1		1,4975	$^7F_1$	$5f^6 7s^2$	LS
95	^{242}Cm	2	550 ± 300 cm^{-1}	2,561	[7/2, 3/2] 2	$5f^7 6d 7s^2$	J_j
		3	650 ± 300 cm^{-1}	2,000	[7/2, 3/2] 3		
		4	1 000 ± 300 cm^{-1}	1,776	[7/2, 3/2] 4		
		5		1,671	[7/2, 3/2] 5		

électroniques. Cependant, les transitions de résonance provoquées par le champ magnétique de haute fréquence ont lieu avec des atomes où seuls les niveaux les plus profonds, c'est-à-dire les niveaux fondamentaux sont suffisamment peuplés pour que la résonance soit détectée. Il s'ensuit que les valeurs de J et de g que l'on détermine sont relatives aux niveaux appartenant à l'état fondamental : ici encore la règle de Hund permet de choisir entre les différentes configurations possibles celle qui rend le mieux compte des valeurs de g et de J mesurées. C'est ainsi que Nierenberg, Marrus, Hubbs et Worcester [38] ont déterminé, entre autres, les configurations électroniques de l'état fondamental des transuraniens (tableau II).

Dans le cas du plutonium seul le niveau paramagnétique $^7F_1$ a été atteint (le terme $^7F_0$ le plus profond ne pouvant être décomposé en sous-niveaux M_F ne peut être étudié par cette méthode) il était donc souhaitable de pouvoir confirmer la configuration électronique de Pu I par une autre méthode d'autant plus que le résultat de Nierenberg et al. ($5f^6 7s^2$) est en désaccord avec d'une part les observations de Van den Berg et Klinkenberg [81] et avec d'autre part celles de Korostyleva et al. [56] ($5f^5 6d 7s^2$). En outre, la structure du multiplet fondamental $^7F_{0\text{-}6}$ restait à établir : l'étude des structures hyperfines des raies de Pu I nous permettra non seulement de préciser le multiplet, mais également de déterminer un certain nombre de niveaux appartenant à des configurations excitées, pour lesquels la méthode de résonance magnétique n'est pratiquement d'aucun secours.

Déplacement isotopique

Cas des éléments légers. Effet de masse. Effet spécifique. — L'entraînement du noyau par l'électron optique autour de leur centre de gravité conduit à remplacer dans la constante de Rydberg la masse réelle m de l'électron par sa masse réduite : $\mu = \dfrac{m.A}{m+A}$ (A masse de l'isotope considéré) de sorte que la constante de Rydberg est différente pour chacun des isotopes d'un élément déterminé. Il en résulte que les raies des différents isotopes d'un élément donné ne coïncident pas exactement. Chaque raie comporte plusieurs composantes dues à chacun des isotopes et la distance entre les composantes est ce qu'on appelle le déplacement isotopique de la raie étudiée. Le déplacement isotopique dû à l'entraînement du noyau par l'électron optique est appelé « effet de masse » et n'est observable que dans le cas des éléments légers ; en effet la séparation $\Delta\sigma$ (en cm^{-1}) entre composantes isotopiques relatives à deux isotopes de masse A_1 et A_2 est égale à :

$$\Delta\sigma = \sigma . \frac{A_2 - A_1}{A_2 - A_1} 5{,}49 . 10^{-4} \text{ cm} \qquad (2)$$

(A_1 et A_2 exprimés en U. M. A.).

Pour deux isotopes de masse A_1 et A_2 tel que $A_2 - A_1 = 2$ et pour A_2 de l'ordre de 140 (terres rares) on obtient pour $\sigma = 20\,000$ cm^{-1} ($\lambda = 5\,000$ Å) un déplacement isotopique $\Delta\sigma \sim 1$ mK : l'effet de masse est donc tout à fait négligeable dans le cas des éléments lourds (pour $Z > 80$). En réalité, l'effet de masse ne suffit pas toujours à interpréter le déplacement isotopique observé dans le cas des éléments légers : la différence entre le déplacement isotopique observé et l'effet de masse calculé à l'aide de la relation (2) peut être attribuée à un « effet spécifique » dont Hughes et Eckart [39] ont édifié une théorie ; mais de toute façon ni l'effet de masse, ni l'effet spécifique ne peuvent expliquer les déplacements isotopiques observés dans le cas des éléments lourds.

Cas des éléments lourds. — Si l'on admet que toute la charge du noyau se trouve concentrée en un point, on est en présence d'un potentiel de la forme $V_0 = \dfrac{-Ze}{r}$. Les niveaux correspondant aux isotopes de masse A et A + 1 sont alors très proches l'un de l'autre, sans toutefois être totalement confondus, à cause de l'effet de masse, et ceci quelle que soit la configuration électronique envisagée. Il est alors impossible d'interpréter les déplacements isotopiques, parfois considérables, observés dans le cas des éléments lourds. Nous avons représenté par la figure 5 *a*, trois termes *a*, *b*, *c*, que nous supposerons appartenir à des configurations comportant respectivement un électron ns, $np_{1/2}$ et nl ($l \geqslant 1$) : ces trois termes se composent chacun de deux niveaux correspondant aux deux isotopes de masse A et A + 1. Sous ces trois termes se trouve la courbe $V_0 = \dfrac{-Ze}{r}$ représentant le potentiel V_0 en fonction de r, le noyau étant supposé ponctuel (fig. 5 *b*).

Par contre, si l'on admet que toute la charge du noyau se trouve non pas en un point, mais répartie uniformément dans tout le volume d'une sphère incompressible de noyau r_0 pour l'isotope de masse A et $r_0 + \delta r_0$ pour l'isotope de masse A + δA, le potentiel a alors la forme $V_A = \left[-3/2 + 1/2 \left(\dfrac{r_0}{r}\right)^2 \right] \dfrac{Ze}{r}$ et, n'est plus rigoureusement le même pour les deux isotopes, pour un point situé à une distance $d > r_0$ du centre du noyau (fig. 6 *b*). Ceci entraîne un déplacement des niveaux, déplacement qui n'est pas le même pour les deux isotopes. C'est le niveau relatif à l'isotope le plus léger de masse A qui est le moins déplacé (ceci correspond au fait que le potentiel du noyau de masse A est celui qui diffère le moins du potentiel $V_0 = -Ze/r_0$). J. H. Bartlet [3], G. Racah [69], J. E. Rosenthal [71] et G. Breit [16] ont évalué le déplacement $\partial W_A(nl)$ subi par un niveau (relatif à l'isotope de masse A) appartenant à une configuration comportant un électron nl. D'après G. Breit [16], le déplacement $\partial W_A(ns)$ d'un niveau

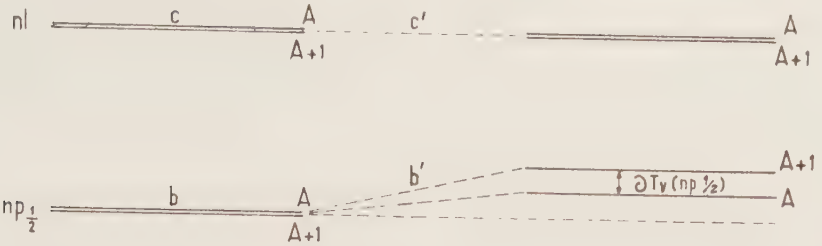


FIG. 5 *a*.

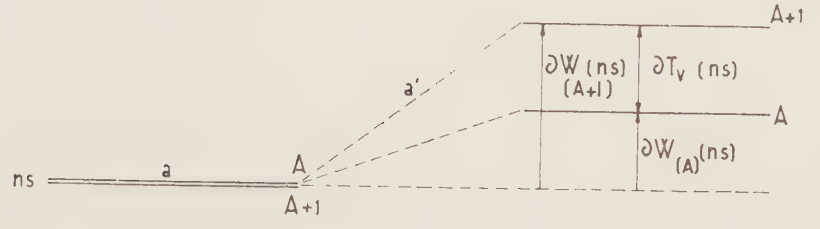


FIG. 6 *a*.

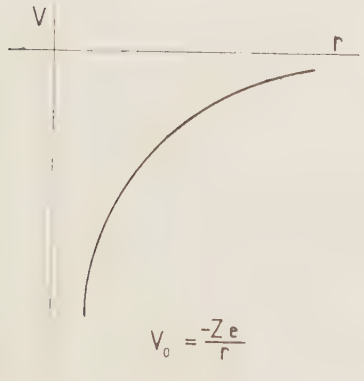


FIG. 5 *b*.

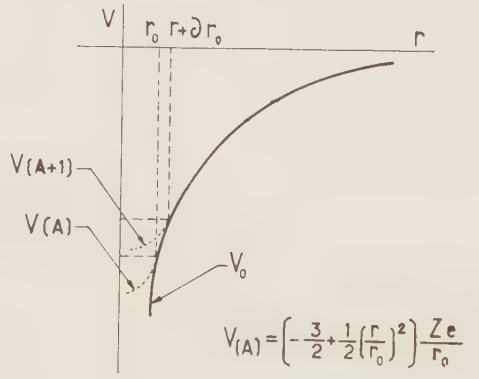


FIG. 6 *b*.

appartenant à une configuration comportant un électron $ns(l=0)$ célibataire est égal à :

$$\partial W_A(ns) = \frac{12\pi R_\infty}{Z} \cdot a_0^3 \psi_{ns}^2(0) \cdot \frac{1+\rho}{\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \frac{1}{2\rho(2\rho+1)(2\rho+3)} \cdot \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\rho} \Bigg\} \quad (3)$$

où R_∞ est la constante de Rydberg ; $a_0 = \hbar^2/me^2$ (1re orbite de Bohr), $\rho = (1 - Z^2\alpha^2)^{1/2}$, Z : nombre atomique, α constante de structure fine, Γ fonction factorielle, $\psi_n^2(0)$: densité de charge non relativiste à l'endroit du noyau.

Dans le cas d'une configuration comportant un électron *nl* (avec $l \geqslant 1$), le déplacement $\partial W_A(nl)$ est donné, toujours d'après G. Breit [16], par l'expression suivante :

$$\underset{l>0}{\partial W_A(nl)} = 2k(k-\rho') \cdot \frac{3}{\Gamma^2(2\rho'+1)} \cdot \frac{[(l+1)^2 - Z^2\alpha^2]^{1/2} - 1 - (l^2 - Z^2\alpha^2)^{1/2}}{2\rho'(2\rho'+1)(2\rho'+3)} \cdot \delta \cdot \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\rho} \Bigg\} \quad (4)$$

où δ représente la séparation du doublet de structure fine correspondant au l particulier : $\rho' = (k^2 - Z_i^2\alpha^2)^{1/2}$ avec $k = +1, -2, +2, -3 \ldots$ respectivement pour un électron $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$ ...

Enfin, c'est la distance $\partial T_\nu(ns)$ (fig. 6 *a*) égale à la différence entre les déplacements $\partial W_{A+\delta A}(ns) - \partial W_A(ns)$ qui est appelée déplacement isotopique du niveau considéré.

L'indice ν rappelle que le déplacement isotopique est dû au fait que la charge est supposée répartie uniformément dans tout le volume du noyau supposé sphé-

rique : d'où le nom d' « effet de volume » donné au déplacement isotopique $\partial T_\nu(ns)$ ainsi défini. Ce déplacement $\partial T_\nu(ns)$ s'écrit lorsqu'on passe d'un isotope de masse A et de noyau r_0 à un isotope de masse $A + \delta A$, de rayon $r_0 + \delta r_0$:

$$\underset{(\text{en cm}^{-1})}{\partial T_\nu(ns)} = \frac{1}{hc} \Delta \partial W(ns) = \partial W(ns) \frac{2\rho}{hc} \cdot \frac{\delta r_0}{r_0}.$$

Les relations (3), (4) et (5) permettent de comparer le déplacement isotopique $\partial T_\nu(ns)$ dû à un électron ns à celui $\partial T_\nu(np_{1/2})$ dû à un électron $np_{1/2}$. En admettant que $Z_i(p_{1/2}) = Z - 4 \neq Z$, ce qui entraîne :

$$\rho = \rho' = (1 - Z^2\alpha^2)^{1/2},$$

on obtient :

$$\frac{\partial T_\nu(np_{1/2})}{\partial T_\nu(ns)} = \frac{\partial W(np_{1/2})}{\partial W(ns)} = \frac{2k(k-\rho)}{1+\rho} \cdot Z \cdot \frac{\{[(l+1)^2 - Z^2\alpha^2]^{1/2} - 1 - (l^2 - Z^2\alpha^2)^{1/2}\}}{4\pi a_0^3 \psi_{ns}^2(0)} \cdot \frac{\delta}{R_\infty} \quad (6)$$

ou encore dans le cas du plutonium où $Z = 94$, avec :

$a_0 = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm $\quad \rho = (1 - Z^2\alpha^2)^{1/2} = 0{,}73$ $(\alpha = 1/137)$

$l = 1$, $k = +1$ pour un électron $p_{1/2}$ et :

$$\psi_{7s}^2(0) = 2{,}16 \cdot 10^{24} \cdot \frac{Z \cdot Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn} \cdot \text{cm}^{-3} = 0{,}6 \cdot 10^{26} \text{ cm}^{-3}.$$

$Z_a = 1$, $Z = 94$, $n_a^3 = 3{,}37$, si l'on admet que le potentiel d'ionisation de Pu I est de l'ordre de 6 volts :

$$\left(\frac{dn_a}{dn} = 1\right)\Big].$$

Il vient :

$$\frac{\partial T_\nu(np_{1/2})}{\partial T_\nu(ns)} \simeq 1{,}5 \frac{\delta}{R_\infty}$$

Dans le cas des autres éléments le rapport $\partial T_\nu(np_{1/2})/\partial T_\nu(ns)$ sera également de la forme $k \cdot \delta/R_\infty$ où k est un coefficient numérique du même ordre de grandeur ($k \sim 1{,}5$) que celui obtenu dans le cas du plutonium.

Comme la séparation δ du doublet de structure fine correspondant à l'électron $p_{1/2}$ est en général inférieur à 10 000 cm^{-1}, il en résulte que le rapport δ/R_∞ est inférieur à 1/10 : le déplacement isotopique dû à un électron $np_{1/2}$ est en général d'un ordre de grandeur inférieur à celui dû à un électron ns.

Les relations (4) et (5) permettent également de comparer le déplacement isotopique $\partial T_\nu(np_{1/2})$ au déplacement $\partial T_\nu(np_{3/2})$ des termes correspondant aux électrons $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$. Le déplacement :

$$\partial T_\nu(nl) = \partial W(nl) \frac{\rho'}{hc} \cdot \frac{\delta r_0}{r_0}$$

est d'après la relation (4), proportionnel au facteur $(k - \rho')$, mais celui-ci décroissant assez lentement avec k (tableau III), il faut, pour établir clairement que le déplacement isotopique dû aux électrons $p_{3/2}$, $d_{3/2}$... est négligeable, évaluer numériquement l'expression :

$$2k(k-\rho') \cdot \frac{3}{\Gamma^2(2\rho'+1)} \cdot \frac{\{[(l+1)^2 - Z^2\alpha^2]^{1/2} - 1 - (l^2 - Z^2\alpha^2)^{1/2}\}}{2\rho'(2\rho'+1)(2\rho'+3)}$$

pour chacun des électrons considérés.

TABLEAU III

Électrons	k	ρ'	$k - \rho'$
s	-1	0,73	
$p_{1/2}$	$+1$	0,73	0,27
$p_{3/2}$	-2	1,88	0,12
$d_{3/2}$	$+2$	1,88	0,12
$d_{5/2}$	-3	2,92	0,08

Le tableau IV donne le déplacement $\partial W_A(nl)/\delta$ calculé pour les électrons $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$ et $d_{5/2}$. On voit que le déplacement $\partial W_A(np_{3/2})$ relatif à un électron $p_{3/2}$ est environ mille fois plus petit que celui dû à un électron $p_{1/2}$ et de ce fait, il est entièrement négligeable ; il en est de même pour les déplacements $\partial W_A(nl)$ dus aux électrons $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, etc.

TABLEAU IV

l	k	Électrons	$\partial W_A(n_l)/\delta$
1	$+1$	$p_{1/2}$	$\sim 10^{-3}$
1	-2	$p_{3/2}$	$\sim 10^{-6}$
2	$+2$	$d_{3/2}$	$\sim 10^{-8}$
2	-3	$d_{5/2}$	$\sim 10^{-15}$

Nous avons représenté ces résultats par la figure 6 *a* où le terme *a* relatif à un électron *ns* est franchement dédoublé, le terme *b* relatif à un électron $np_{1/2}$ est également dédoublé, mais plus faiblement, tandis que le terme *c* correspondant à un électron $p_{3/2}$ n'est pas décomposé par l'effet de volume. L'électron *ns* apparaît donc être le principal responsable du déplacement isotopique observé dans le cas des éléments lourds.

Expression de l'effet de volume pour un électron *ns*. — En supposant $r_0 = R.A^{1/3}$ avec $R = 1{,}19.10^{-13}$ cm, il est possible de calculer le déplacement isotopique $\partial T_v(ns)$ pour un électron *ns*. En tenant compte que :

$$\psi^2_{ns}(0) = \frac{Z.Z_a^2 dn_a/dn}{a_0^3.\pi.n_a^3}$$

on obtient pour $\partial T_v(ns)$ l'expression :

$$\partial T_v(ns) = \frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn}\left[\frac{4R_\infty Z(\rho+1)}{(2\rho+1)(2\rho+3)\Gamma^2(2\rho+1)}\left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\rho}\right]\cdot\frac{\delta A}{A}.$$

Le déplacement isotopique $\partial T_v(ns)$ est donc égal au produit de deux fonctions dont la première $\left[\frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn}\right]$ ne dépend que du terme spectral considéré tandis que la seconde :

$$C_v\left(Z, r_0\frac{\delta A}{A}\right) = \frac{4R_\infty.Z(\rho+1)}{(2\rho+1)(2\rho+3)\Gamma^2(2\rho+1)}\cdot\left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\rho}\cdot\frac{\delta A}{A}$$

ne dépend que du noyau. Humbach [40] [41] a calculé la valeur de la fonction $C_v(Z, r_0\delta A/A)$ en fonction de A pour $\delta A = 2$ et dans le cas du modèle nucléaire correspondant à une sphère uniformément chargée. Le tableau V donne les valeurs de C (Z, r_0, $\delta A/A$) pour quelques transuraniens, en admettant pour r_0 la valeur $1{,}20.10^{-13}$ cm.

TABLEAU V

Valeur de $C_v(ns)$ pour quelques transuraniens.

Élément	U	Np	Pu	Am
Z	92	93	94	95
$C_v(ns)$	970	1 070	1 140	1 223

La comparaison entre les valeurs théoriques $\partial T_v(ns)$ et les valeurs expérimentales n'est pas aisée, car ce qui est accessible à l'expérience ce ne sont pas les déplacements isotopiques des termes, mais seulement les déplacements isotopiques dans les raies (fig. 7). D'autres difficultés surgissent : le calcul de $\partial T_v(ns)$ relatif à un électron *ns* a été effectué sans tenir compte de la présence des autres électrons (optiques ou non) de la configuration (effet d'écran).

D'autre part, les perturbations toujours possibles entre configuration de même parité n'ont pas été envisagées. Si bien que pour évaluer le déplacement isotopique d'un terme à partir du déplacement isotopique mesuré $\delta\sigma_m$ dans la raie (fig. 7), nous sommes réduits à prendre un « terme de référence » auquel on attribuera un déplacement isotopique nul (pour plus de détails justifiant ce choix, voir Kopfermann [55] et J. Blaise [4]). Par exemple dans le cas où l'un des termes responsable de la structure étudiée appartient à une configuration *nl* ($l \geqslant 1$) on peut admettre que $\partial T_v(nl) \ll \partial T_v(ns)$ et l'on écrira en 1re approximation $\partial T_v(ns) \simeq \delta\sigma_m$; mais il faudra encore tenir compte des effets d'écran dus aux autres électrons optiques de la configuration.

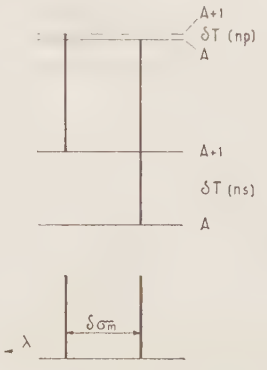


FIG 7.

Les effets d'écran seront exposés plus loin pour en tenir compte on peut poser formellement $\delta\sigma_m$ étant le déplacement mesuré :

$$\partial T'(ns) = \partial T(ns)[1+\beta] \simeq \partial\sigma_m(1+\beta)$$

où $\partial T'(ns)$ est le déplacement isotopique que l'on attribue à l'électron *ns* en l'absence d'effet d'écran, pour un terme donné, β étant une constante positive négative ou nulle permettant de tenir compte des effets d'écran.

Si la théorie de l'effet de volume était suffisante pour interpréter les déplacements isotopiques observés, on devrait avoir pour un électron *ns* :

$$\partial T'(ns) \neq \partial T_v(ns).$$

En réalité, on obtient souvent $\partial T'(ns) \neq \partial T_v(ns)$ c'est-à-dire, que l'effet de volume simple ne suffit pas à expliquer quantitativement les déplacements isotopiques mesurés. C'est alors que Brix [8] et Kopfermann [18] ont montré qu'il faut tenir compte de la déformation plus ou moins grande que subit le noyau par l'addition successive des neutrons : les différents noyaux correspondant aux différents isotopes doivent être regardés comme des ellipsoïdes plus ou moins déformés et non plus comme des sphères uniformément chargées.

Déplacement isotopique dû à la déformation du noyau. — Le calcul du déplacement isotopique supplémentaire $\partial T_D(ns)$ produit par la variation de la déformation entre deux isotopes est analogue à celui de l'effet de volume. Le déplacement isotopique $\partial T_D(ns)$ est égal d'après Brix et Kopfermann pour un électron *ns*, en

supposant que le noyau a la forme d'un ellipsoïde de révolution chargé uniformément à :

$$\partial T_D(ns) = \left[\frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn}\right] \cdot \frac{6(\rho+1)R_\infty . Z}{5(2\rho+1)\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\rho} . r_0^{2\rho}\varphi(\alpha^2)$$

(α paramètre caractérisant la déformation en noyau).

$\partial T_D(ns)$, comme $\partial T_\nu(ns)$ est également égal au produit de deux fonctions dont l'une $\left[\frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn}\right]$ ne dépend que du terme spectral considéré, tandis que la seconde :

$$C_D(Z, r_0; \alpha) = \frac{6(\rho+1)ZR_\infty}{5(2\rho+1)\Gamma^2(2\rho+1)} \cdot \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\rho} . r_0^{2\rho}\varphi(\alpha^2)$$

ne dépend que du noyau.

Si l'effet de volume simple et l'effet de déformation suffisent à expliquer le déplacement isotopique observé, on doit avoir :

$$\partial T'(ns) = \partial T_\nu(ns) + \partial T_D(ns).$$

Constante du déplacement isotopique $C'(ns)$ de Brix et Kopfermann. Évaluation de l'expression $\left(\frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn}\right)$. — En remplaçant $\partial T_\nu(ns)$ et $\partial T_D(ns)$ par leur valeur dans l'expression $\partial T'(ns) = \partial T_\nu(ns) + \partial T_D(ns)$, on obtient :

$$\partial T'(ns) = \frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn}[C_\nu + C_D] = \frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn} . C'(ns). \quad (7)$$

A partir de la valeur expérimentale $\partial T'(ns)$, on peut calculer une grandeur $C'(ns) = \dfrac{\partial T'(ns)}{\frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn}}$, laquelle théoriquement devrait être égale à $C_\nu + C_D$. Cette grandeur $C'(ns)$ est la « constante expérimentale » du déplacement isotopique de Brix et Kopfermann qui caractérise le déplacement isotopique entre deux isotopes d'un élément. Cette constante doit son intérêt au fait qu'elle ne dépend pas du terme spectral considéré, mais uniquement de paramètres relatifs au noyau ($C_\nu + C_D$).

Le calcul de $C'(ns)$ à partir de $\partial T'(ns)$ exige la connaissance de l'expression $\frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn}$. Cette expression est facilement calculable lorsque l'analyse du spectre est suffisamment avancée. On peut également évaluer $\frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn}$ à partir de la relation de Goudsmit-Fermi-Segré liant le moment magnétique d'un isotope impair au facteur d'intervalle hyperfin dû à l'électron *ns*, en effet on a :

$$a_{ns} = \frac{8}{3} . R_\infty . \alpha^2 \frac{Z}{1836}\left[\frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn}\right] . F_r(j.Z)(1-\delta)(1-\varepsilon)\frac{\mu}{I}$$

où $F_r(j.Z)$, δ et ε sont respectivement une correction relativiste, la correction de Breit-Crawford-Schawlow et la correction de Bohr-Weisskopf, I étant le spin. En posant :

$$G = \frac{8}{3} . R_\infty . \alpha^2 . Z . F_r(j.Z)(1-\delta)(1-\varepsilon)$$

il vient :

$$\frac{Z_a^2}{n_a^3}\cdot\frac{dn_a}{dn} = \frac{\partial T'(ns)}{G}\cdot\frac{I}{\mu}$$

et reportant cette valeur dans (7), on obtient :

$$C'(ns) = \frac{\partial T'(ns)}{a_{ns}}\cdot\frac{\mu}{I} . G.$$

Il est assez fréquent que le moment magnétique μ_N d'un isotope, soit connu indépendamment du facteur d'intervalle a_{ns} (par résonance magnétique par exemple). Il est donc possible d'évaluer la constante $C'(ns)$ sans que le spectre soit classé. Réciproquement, la connaissance de $C'(ns)$, de $\partial T'(ns)$ et du facteur a_{ns} permet de déduire un ordre de grandeur du moment magnétique μ, dans la mesure où le spin I est connu.

Effets d'écrans. — Si l'on mesure le déplacement isotopique d'une configuration donnée contenant une paire extérieure d'électron s^2, on constate qu'il n'est pas égal au double du déplacement isotopique d'une configuration relative au même élément qui ne contiendrait qu'un seul électron *s*. Brix et Kopfermann [55] attribuent ce fait à un « effet d'écran » mutuel des deux électrons *s* et ont montré que le rapport :

$$\frac{\partial T(s^2)}{\partial T(s)} = \frac{\text{déplacement isotopique dû aux électrons } s^2}{\text{déplacement isotopique dû à l'électron } s}$$

est voisin de la valeur 1,6 pour un certain nombre d'éléments (tableau VI).

TABLEAU VI

	Eu	Gd	Hg	Pb [4]
$\frac{\partial T(s^2)}{\partial T(s)}$	1,5-1,6	1,57	1,59	1,71

Cette relation établie empiriquement permet donc de relier le déplacement isotopique d'une configuration comportant deux électrons *s* à une configuration qui n'en comporterait qu'un seul.

D'autres relations du même genre concernant les effets d'écrans pour des électrons *p* et *d* ont été mises en évidence [19] [55] et les principales d'entre elles sont les suivantes :

a) L'absence (ou la présence) d'un électron p ou d a pour effet d'augmenter (ou de diminuer) le déplacement isotopique : de 10 p. 100 environ pour un électron $6p$ et de 20 p. 100 pour un électron $5d$. Les valeurs obtenues pour l'électron $5d$ avec Eu, Gd, Hg et Pb sont respectivement égales à (tableau VII) :

TABLEAU VII

Pour Gd :	$\frac{\partial T(4f^7 5d6s6p)}{\partial T(4f^7 6s6p)} = 0{,}83$
Pour Hg :	$\frac{\partial T(5d^{10}6s^2 6p)}{\partial T(5d^9 6s^2 6p)} = 0{,}84$
Et pour Pb :	$\frac{\partial T(5d^{10}6s6p)}{\partial T(5d^9 6s6p)} = 0{,}76$

b) De même pour l'électron $6p$ on a les valeurs suivantes (tableau VIII) :

TABLEAU VIII

Gd :	$\frac{\partial T(4f^7 5d6s6p)}{\partial T(4f^7 5d6s)} = 0{,}93$
Hg :	$\frac{\partial T(5d^{10}6s6p)}{\partial T(5d^{10}6s)} = 0{,}94$
Pb :	$\frac{\partial T(6s6p)}{\partial T(6s)} = 0{,}92$ à 4 p. 100 près

On peut se demander dans quelle mesure il est légitime de généraliser ces relations au cas des spectres complexes : néanmoins il semble bien que ces relations se vérifient assez bien dans le cas de l'uranium [5] et de l'américium [30], nous les utiliserons donc pour interpréter certains déplacements isotopiques observés dans le cas du plutonium.

Application du déplacement isotopique à la classification des spectres. — Le seul fait qu'une raie présente un déplacement isotopique est déjà en soi une indication : cela signifie qu'au moins un des niveaux relatif à la transition observée appartient à une configuration possédant des électrons s ou $p_{1/2}$.

D'autre part, le déplacement isotopique $\partial T'(ns)$ dépend de la quantité $\frac{Z_a^2}{n_a^3} \cdot \frac{dn_a}{dn}$: à l'intérieur d'une configuration donnée, on peut admettre que le nombre quantique effectif n_a diffère peu d'un terme à l'autre, de même pour l'expression $\frac{dn_a}{dn}$: il en résulte que le déplacement isotopique de tous les termes spectraux d'une même configuration est sensiblement égal. Toutes les transitions entre deux configurations doivent présenter un déplacement isotopique du même ordre de grandeur. Autrement dit, le déplacement isotopique est une propriété caractéristique d'une configuration donnée, et ce fait permet donc, à partir des valeurs mesurées du déplacement isotopique de grouper tous les termes appartenant à une même configuration (exemple : spectres de Hg I, Hg II, Pb I et Pb II). Cette propriété a été utilisée pour la première fois par Schuler et Westmeyer [73] dans le cas du spectre du Cd et par P. Brix [17], qui dans le cas du Sm I, a complété la classification commencée par Albertson.

Même dans le cas des éléments transuraniens où les perturbations causées par les « mélanges de configurations », sont nombreuses, le déplacement isotopique s'est révélé être particulièrement efficace, d'une part pour étendre la classification des spectres I et II de l'uranium (par J. MacNally [61], M. Diringer [27] et J. Blaise [5] et d'autre part, il a fourni à Fred et Tomkins un moyen de contrôle permanent pour mener à bien les classifications préliminaires des spectres I et II de l'américium [30].

Enfin, les relations entre les déplacements isotopiques de diverses configurations (effets d'écrans) sont souvent une aide précieuse pour l'interprétation des déplacements isotopiques observés. C'est ainsi que J. Blaise et G. Gluck ont pu dans le cas du spectre de WI entreprendre le contrôle de la classification du spectre de WI et rectifier certaines erreurs [6].

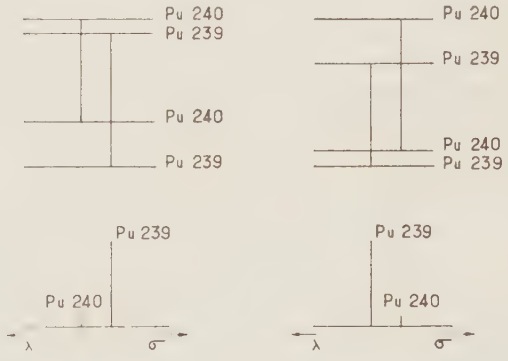


FIG. 8.

Dans le cas du plutonium il ne fait aucun doute que l'étude systématique du déplacement isotopique ^{239}Pu — ^{240}Pu permet comme dans le cas du samarium d'étendre la classification. Le déplacement isotopique ^{239}Pu—^{240}Pu étant d'un ordre de grandeur comparable à celui des structures hyperfines (rappelons que par convention, le déplacement isotopique dans une raie est dit négatif, lorsque le nombre d'ondes de l'isotope le plus lourd est plus petit que le nombre d'ondes de l'isotope le plus léger; il est positif dans le cas inverse (fig. 8), nous avons

pu enregistrer grâce au spectromètre Fabry-Perot photoélectrique, un certain nombre de raies avec leur déplacement isotopique, bien que l'échantillon à notre disposition ne contienne que 3 p. 100 de ^{240}Pu. La connaissance de ces déplacements isotopiques nous a permis de contrôler le schéma des niveaux de Pu I que nous avons édifié à l'aide des renseignements donnés par l'étude des structures hyperfines et de préciser la configuration électronique de certains niveaux (chap. III).

Etude des structures hyperfines. — Elles sont dues à l'interaction du champ magnétique créé par les électrons optiques à l'endroit du noyau, avec le moment magnétique lui-même et ne sont pas sans analogie avec un effet Zeeman interne. En général, la présence d'une structure hyperfine indique que le terme responsable de la structure observée appartient à une configuration caractérisée par la présence d'un électron s (et à un degré moindre d'un électron $p_{1/2}$) célibataire [55]. Cette propriété semble avoir été utilisée pour la première fois par White pour la classification du spectre du praséodyme II [84], mais la détermination systématique des valeurs de J à partir des structures hyperfines a été effectuée pour la première fois par M. Fred et F. Tomkins, avec un plein succès, dans le cas des spectres I et II de l'americium [30].

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les J par la structure hyperfine, suivant les valeurs relatives de I (spin du noyau) et de J. Dans le cas du plutonium, cette dernière remarque est importante, car il se trouve que les deux isotopes impairs (les plus stables) 239 et 241 possèdent des spins très différents, respectivement égaux à $^{239}I = 1/2$ et $^{241}I = 5/2$. Pour J = 1 ou 2 on a : $^{241}I > J$ et $^{239}I < J$: la manière de déduire les J pour ces deux valeurs sera différente selon l'isotope considéré.

Cas général :

1° I > J, ce cas est particulièrement simple. Le nombre quantique F résultant du couplage vectoriel $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ ne peut alors prendre que 2J + 1 valeur, et il suffit de compter le nombre de niveaux hyperfins pour chacun des termes spectraux indiqués dans la transition étudiée, $n = 2J + 1$, pour trouver J, bien entendu I est alors supposé connu.

2° I < J. Dans ce cas le nombre de composantes hyperfines observées permet avant tout de déduire non pas J, mais I, ce qui n'est pas le problème étudié ici. On peut alors faire usage de la règle des intervalles de Landé qui s'applique seulement si le moment quadrupolaire électrique du noyau Q est suffisamment petit. En effet, les positions des niveaux hyperfins sont alors données par la relation :

$$T = T_0 + \frac{A}{2}[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]$$

où A est la constante de structure hyperfine pour le terme considéré. Dans ce cas les distances des deux niveaux hyperfins consécutifs sont entre elles comme les valeurs de F du plus élevé des deux niveaux :

$$\Delta\sigma(F, F-1) : \Delta\sigma(F-1, F-2) : \Delta\sigma(F-2, F-3) \ldots$$
$$= F : (F-1) : (F-2) \ldots$$

Si les distances mesurées expérimentalement sont entre elles comme des nombres entiers successifs, on peut déduire facilement les valeurs de F, donc de J connaissant I. Une belle illustration de cette méthode est donnée par M. Fred et F. Tomkins à propos des niveaux $^9S_4$ et $^7S_3$ de l'americium II [30]. Dans le cas du plutonium, seules les structures hyperfines dues à l'isotope ^{241}Pu avec I = 5/2 pourraient être analysées de cette façon. Cependant il faut remarquer qu'il n'est pas du tout certain que l'on puisse négliger l'influence du moment quadrupolaire Q du noyau 241, lequel a toute chance d'avoir une valeur appréciable étant donné que l'on se trouve dans une région de forte déformation des noyaux. Dans ce cas, les niveaux hyperfins ne suivent plus exactement la règle de Landé et la position des termes est alors donnée par une formule plus compliquée due à Casimir [42] :

$$T : T + \frac{A}{2}K + B\left[K(K+1) - \frac{4}{3}I(I+1)J(J+1)\right] \quad (1)$$

avec :

$$K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

où B est une constante proportionnelle au moment quadrupolaire. Dans ce cas, on pourra encore déterminer J, soit par le calcul, il suffit en principe de mesurer trois intervalles de résoudre l'équation (1) par rapport à J après avoir éliminé les constantes A et B, soit encore mieux en employant une méthode graphique développée récemment par K. Krebs et P. Winkler [57]. En effet, le calcul présente une difficulté : il est basé sur trois mesures qui forcément sont entachées d'incertitude et la valeur de J ainsi calculée n'est pas exactement égale à un entier ou demi-entier.

Malheureusement, nous ne possédons pas encore d'échantillons contenant l'isotope ^{241}Pu, ce que nous avons à notre disposition ce sont des échantillons formés principalement avec du ^{239}Pu. La méthode des mesures des intervalles utilisés par M. Fred et F. Tomkins ne peut pas s'appliquer aux structures hyperfines dues au noyau 239 du Pu, puisqu'il n'y a que deux niveaux hyperfins. Mais alors il existe une méthode simple qui repose sur la mesure *précise des intensités* des composantes hyperfines. Cette méthode de détermination des valeurs de J n'a pu être envisagée avec quelque chance de succès que depuis la mise au point du spectromètre Fabry-Perot photoélectrique au laboratoire Aimé Cotton. En effet, nous verrons qu'une tentative antérieure pour déduire les J en utilisant pour mesurer les intensités, la voie photographique a conduit à des résultats erronés [56] [81].

DÉTERMINATION DES VALEURS DE J PAR LA MESURE DES INTENSITÉS DES COMPOSANTES HYPERFINES DE ^{239}Pu (CAS $I = 1/2$)

En l'absence de champ magnétique chaque niveau F est $2F + 1$ fois dégénéré et il donne à l'intensité des composantes hyperfines une contribution proportionnelle à $2F + 1$. Puisque pour ^{239}Pu $I = 1/2$ chaque terme se décompose seulement en deux niveaux hyperfins avec $F = J \pm 1/2$, les structures hyperfines observées comportent donc 3 ou 4 composantes hyperfines selon que $\Delta J = \pm 1$ ou $\Delta J = 0$ (fig. 9).

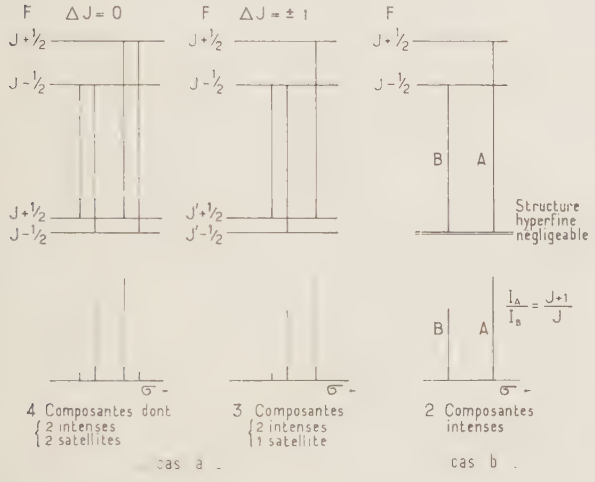


FIG. 9.

Un cas plus simple est celui où l'un des niveaux ne se décompose pas ($A \simeq 0$), la structure hyperfine de la raie se compose alors de deux composantes dont les intensités sont dans le rapport :

$$\frac{2(J + 1/2) + 1}{2(J - 1/2) + 1} = \frac{J + 1}{J} \text{ (cas } b\text{, fig. 9).}$$

Si les décompositions hyperfines des deux termes sont assez grandes pour que toutes les composantes hyperfines soient résolues (ou du moins identifiables) (cas *a*, fig. 10) on observe toujours deux composantes intenses et un ou deux satellites plus faibles (suivant que $\Delta J = \pm 1$ ou $\Delta J = 0$). Les intensités de ces composantes sont facilement calculables en fonction des valeurs de J des deux niveaux et on peut en dresser des tables. Le rapport des intensités des deux composantes intenses permet de déduire les valeurs de J.

Dans le cas intermédiaire la structure d'aucun des deux niveaux ne peut être considérée comme négligeable, mais on ne peut pas résoudre toutes les composantes (cas *c*) on observe alors deux composantes plus larges (si $\Delta J = 0$) dont chacune est un mélange d'une composante principale et d'un satellite. Dans ce cas le rapport des intensités de ces deux composantes est compris entre les valeurs données dans les deux cas extrêmes *b* et *a*.

Le tableau IX résume les résultats précédents : les valeurs en italique correspondent au cas *b*, les valeurs en romain correspondent aux composantes intenses dans le cas *a*, et dans le cas *c*, les rapports des composantes intenses sont intermédiaires entre ces deux valeurs.

TABLEAU IX

J	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	*2,00*								
1	*2,00*-2,50	*1,50*-1,80							
2	*2,00*-1,80	*1,50*-1,56	*1,33*-1,43						
3		*1,50*-1,43	*1,33*-1,35	*1,25*-1,29					
4			*1,33*-1,29	*1,25*-1,26	*1,20*-1,23				
5				*1,25*-1,23	*1,20*-1,20	*1,167*-1,180			
6					*1,20*-1,18	*1,167*-1,168	*1,143*		
7						*1,167*-1,160	*1,143*	*1,125*	
8							*1,143*	*1,125*	
9									*1,111*

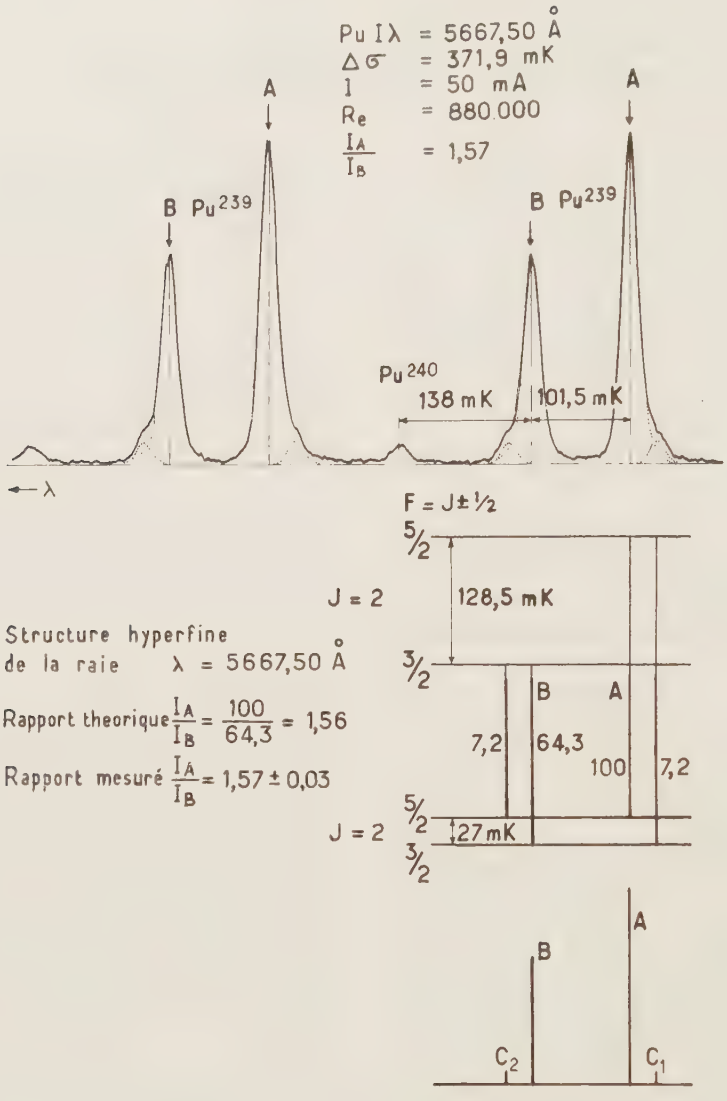


FIG. 10.

Limites d'application de la méthode

Divers facteurs (précision des mesures, largeur des raies, présence de raies parasites) restreignent la portée générale de la méthode.

Limite due à l'imprécision des mesures. Le tableau IX permet de juger des limites d'application de la méthode : plus les valeurs de J deviennent élevées, plus le rapport d'intensité ρ varie lentement avec J. Par exemple pour distinguer entre J = 5 (ρ = 1,20) et J = 6 (ρ = 1,18) (fig. 11 *a*), il faut être capable de mesurer le rapport ρ des intensités avec une incertitude inférieure à 1 p. 100, ce qui est à peu près la limite obtenue aisément avec le spectromètre Fabry-Perot photoélectrique (fig. 11 *b*).

Limite due à la largeur des raies émises par la source. — Les raies émises par la source possèdent une certaine largeur qui dépend de la puissance dissipée dans la source. Cette largeur est due à plusieurs causes dont la principale peut être attribuée à l'effet Doppler : lorsque la structure hyperfine est inférieure à la largeur des composantes hyperfines (de l'ordre de 20 mK en moyenne) il est impossible de séparer les composantes hyperfines et d'en mesurer correctement les intensités. Cependant, il est parfois possible de reconstituer le profil de chacune des composantes hyperfines, soit par

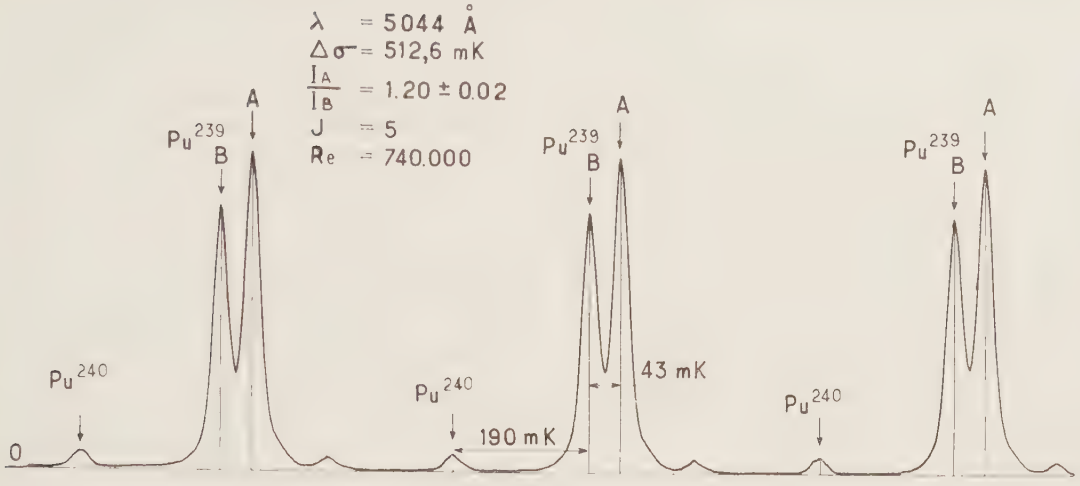


FIG. II *a*.

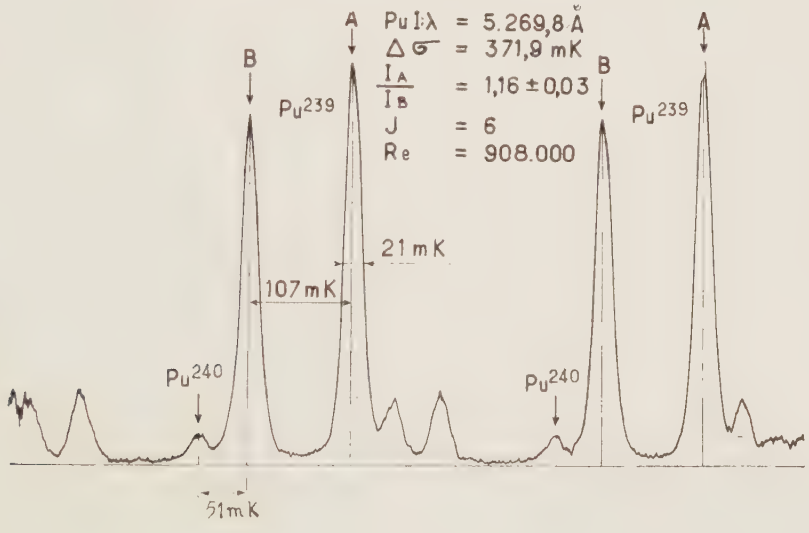


FIG. II *b*.

symétrisation des parties des composantes hyperfines restées pures, soit encore par le calcul des profils des raies enregistrées [22] [32]. On peut également dans ce cas utiliser la méthode préconisée par R. Prunet [68] (amélioration des profils des raies enregistrées à l'aide d'un intégrateur optique).

Perturbations des intensités des composantes hyperfines dues à l'auto-absorption ou à la présence de raies parasites. — *a)* La présence d'auto-absorption fausse le rapport des intensités des composantes hyperfines et les valeurs de J déduites de ces mesures n'ont évidemment aucun sens. Dans notre source (cathode creuse refroidie à l'azote liquide) l'absence d'auto-absorption est mise en évidence par le fait que la concentration en ^{240}Pu [33] mesurée sur nos enregistrements est exactement celle donnée par la spectroscopie de masse. De plus le rapport des intensités des composantes hyperfines est en général très voisin des valeurs théoriques.

b) Présence des raies parasites. — Les intensités des composantes hyperfines peuvent également être perturbées lorsque des raies voisines de la structure étudiée viennent se mélanger avec les composantes hyperfines. Lorsque la raie parasite se trouve à une distance inférieure à une largeur de raie ($\sim$ 20 mK) d'une composante hyperfine, il est impossible, quel que soit le pouvoir de résolution utilisé, de mettre en évidence cette

raie parasite. Dans ce cas, la mesure du rapport ρ des intensités est faussée et les valeurs de J ainsi déduites sont inexactes. Heureusement ce cas est assez rare, mais néanmoins, il ne faut pas oublier qu'il peut exister. En revanche, si la distance entre la raie parasite et la composante hyperfine est égale ou supérieure à une largeur de raie ($\sim$ 20 mK) (ce qui est le cas le plus fréquent), il devient possible de tenir compte de la présence de la raie perturbatrice, comme dans le cas d'une structure hyperfine très serrée.

Enfin, rappelons qu'à l'inverse des intensités des raies de structure fine (qui dépendent fortement du mode du couplage), les intensités des composantes hyperfines sont toujours égales aux intensités théoriques quel que soit le mode de couplage spin-orbite.

Cas où la méthode est inapplicable. Comparaison avec l'étude de l'effet Zeeman. — La distance d entre les composantes hyperfines intenses permettant de déduire les J est égale à la somme ou à la différence des séparations hyperfines ΔW_1 et ΔW_2 des niveaux W_1 et W_2 responsables de la transition étudiée :

$$d = \Delta W_1 \pm \Delta W_2 \text{ (fig. 12).}$$

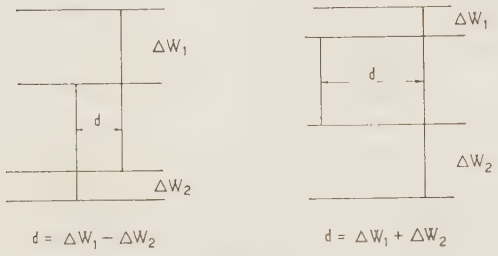


FIG. 12.

Il est évident que si la distance d est inférieure à la largeur $\partial\lambda_c$ des raies émises par la source ($\delta\lambda_c \sim 15$ à 20 mK dans notre cas), il est impossible quel que soit le pouvoir de résolution utilisé de séparer les composantes hyperfines et d'en déduire les valeurs de J. La condition $d < \delta\lambda_c$ est remplie dans les deux cas suivants :

1° Les séparations hyperfines ΔW_1 et ΔW_2 des niveaux W_1 et W_2 sont nulles ou très faibles (de l'ordre de quelques mK) : la relation $d < \delta\lambda_c$ est toujours satisfaite (que $d = \Delta W_1 + \Delta W_2$ ou que $d = \Delta W_1 - \Delta W_2$).

2° Les séparations hyperfines ΔW_1 et ΔW_2 sont identiques ou très peu différentes (de moins de 20 mK) : dans le cas où $d = \Delta W_1 - \Delta W_2$ la relation $d < \delta\lambda_c$ sera également satisfaite.

En résumé, dans les deux cas où les séparations hyperfines des niveaux sont soit très faibles ($\Delta W_1 = \Delta W_2 = 0$) soit presque identiques ($\Delta W_1 \neq \Delta W_2$), il est impossible de séparer les composantes hyperfines et la méthode est tenue en échec.

Cette situation n'est pas sans analogie avec celle que l'on rencontre assez fréquemment dans l'étude de l'effet Zeeman : lorsque les valeurs g_1 et g_2 des facteurs de décomposition de Landé des deux niveaux W_1 et W_2 responsables de la raie étudiée sont égaux ou voisins, on observe alors soit des pseudo-triplets soit des pseudo-quadruplets. Dans ce dernier cas la figure Zeeman comporte deux composantes π et deux composantes σ (pseudo-quadruplets) et signifie que les valeurs de J des deux niveaux W_1 et W_2 sont égales ($J_1 = J_2$), mais il est impossible de déterminer la valeur de $J(J_1 = J_2)$ commune aux deux niveaux [83].

En revanche, une figure Zeeman ayant l'apparence d'un triplet (une composante π, deux composantes σ) ne permet pas de déduire que les J des deux niveaux sont différents : en effet, dans le cas où les valeurs de g des deux niveaux W_1 et W_2 sont égales ($g = g_1 = g_2$), les composantes centrales peuvent ne pas être résolues et on observera un triplet quelles que soient les valeurs de J. Il est évident que l'obtention d'un triplet ne permet pas dans ce cas de déduire les valeurs de J. Examinons le cas où $g_1 \neq g_2$. Les composantes Zeeman (π) sont distantes l'une de l'autre dans tous les cas de la quantité $e = (g_1 - g_2)o'$, o' étant l'écart du triplet normal, c'est-à-dire $o' = 4{,}67 \cdot 10^{-5}$ soit :

$$e(\text{cm}^{-1}) = (g_1 - g_2)\, 4{,}67 \cdot 10^{-5}\, \text{H(gauss)}.$$

Pour que les composantes π soient toutes résolues, il faut que la largeur $\partial\lambda_z$ des composantes Zeeman soit inférieure ou égale à e (distance entre les composantes). En supposant, que la largeur des composantes Zeeman est uniquement due à l'effet Doppler de la source (ceci revient à admettre que la limite de résolution $\partial\lambda_0$ du spectrographe utilisé est petite par rapport à la largeur Doppler de la source), on obtient immédiatement en fonction de la quantité $(g_1 - g_2)$, la valeur du champ H minimum nécessaire pour satisfaire la condition $\partial\lambda_z \leqslant e$. Dans le cas particulier du plutonium la source utilisée par L. Bovey et A. Ridgeley était un tube sans électrode excité par haute fréquence. La largeur Doppler des raies, que nous avons mesurées en l'absence de champ est de 60 mK en moyenne. La condition $\partial\lambda_z \leqslant e$ devient $e \geqslant 60$ mK, mais elle n'est valable que pour des composantes Zeeman dont les intensités sont comparables et si l'on désire observer *toutes* les composantes (pour en déduire les J) dont les intensités peuvent varier de 1 à 50 il faut alors remplacer la condition $\partial\lambda_z \leqslant e$ par une condition plus sévère par exemple $3\partial\lambda_z \leqslant e$, c'est-à-dire employer un champ magnétique tel que la distance e entre composantes Zeeman soit environ égal à trois fois la largeur des raies enregistrées (soit $e = 180$ mK dans notre cas avec le tube sans électrodes excitées en haute fréquence). Les valeurs du champ magnétique H nécessaire pour obtenir une séparation $e = 180$ mK entre composantes Zeeman en fonction de la quantité $(g_1 - g_2)$ sont données par le tableau suivant :

TABLEAU X

H	$g_1 - g_2$
10 000	0,38
20 000	0,19
30 000	0,13

Ainsi, même avec un champ de 30 000 gauss les composantes Zeeman peu intenses des raies dont la différence entre les facteurs g_1 et g_2 est inférieure à 0,13 ne pourront être résolues : pour des valeurs de g_1 et g_2 telles que $o < g_1 - g_2 < \frac{0,13}{3}$ les composantes Zeeman intenses ne seront plus résolues et l'on observera également un triplet dont les composantes π et σ seront plus ou moins élargies. Dans ce cas, il est également impossible de déduire les valeurs de J des niveaux.

En résumé, si les valeurs g_1 et g_2 des facteurs de décomposition de Landé sont faibles ($g_1 \sim g_2 \neq 0$) ou égales ($g_1 = g_2 = g$) ou encore très voisines ($g_1 \neq g_2$) on observe un pseudo-triplet ou pseudo-quadruplet inutilisable pour la détermination des valeurs de J.

AVANTAGES DE LA DÉTERMINATION DE J PAR L'ÉTUDE DES STRUCTURES HYPERFINES

La structure hyperfine d'une raie ne dépend pas des valeurs de g des niveaux, de sorte qu'une raie donnant un pseudo-triplet Zeeman peut très bien présenter une structure hyperfine importante et les deux méthodes peuvent être dans beaucoup de cas parfaitement complémentaires. Lorsque l'effet Zeeman ne peut fournir les informations recherchées, l'étude des intensités des composantes hyperfines peut y suppléer et inversement. Donnons un exemple : considérons les transitions entre les deux multiplets $^{7}K_{4-10}$ et $^{9}I_{4-12}$ appartenant respectivement aux configurations f^5ds^2 et f^5dsp (en couplage LS), le tableau XI ci-dessous donne les valeurs $g_1 - g_2$ pour toutes les transitions possibles $\Delta J = \pm 1,0$. Comme les valeurs de J possibles dans ces multiplets sont toujours supérieures ou égales à 4, le nombre des composantes Zeeman à observer est considérable (de 8 à 20 composantes π et le double pour le nombre de composantes σ). De plus les valeurs $(g_1 - g_2)$ en général inférieures à 0,13 montrent que même avec ces champs de l'ordre de 30 000 gauss, il sera difficile d'observer des figures Zeeman suffisamment résolues pour être utilisables. En revanche, la présence d'un électron s célibataire dans la configuration f^5dsp permet de prévoir que certaines raies du multiplet $^{7}K_{4-10} - {}^{9}I_{4-12}$ présenteront une structure hyperfine suffisamment grande pour déterminer les valeurs de J. Il est à peine besoin d'ajouter que les difficultés rencontrées dans la classification des spectres complexes nécessitent pour être surmontées l'utilisation de toutes les sources d'information possibles : c'est ainsi que l'étude du spectre du plutonium à l'aide du four King, la mesure précise des intensités des composantes hyperfines et du déplacement isotopique ^{239}Pu—^{240}Pu associés à l'étude de l'effet Zeeman ont permis de mettre en évidence les premiers niveaux du multiplet fondamental de Pu I (chap. III).

TABLEAU XI

Valeurs de $g_1 - g_2$ pour $\Delta J = \pm 1,0$ (en couplage LS).

	f^5ds^2	$^{7}K_4$	$^{7}K_5$	$^{7}K_6$	$^{7}K_7$	$^{7}K_8$	$^{7}K_9$	$^{7}K_{10}$
f^5dsp	g	0,400	0,767	0,976	1,107	1,194	1,256	1,300
$^{9}I_4$	0,200	0,200	0,567					
$^{9}I_5$	0,633	0,233	0,134	0,343				
$^{9}I_6$	0,881		0,114	0,095	0,226			
$^{9}I_7$	1,036			0,060	0,071	0,158		
$^{9}I_9$	1,139				0,032	0,055	0,117	
$^{9}I_8$	1,201				0,094	0,007	0,055	0,099
$^{9}I_{10}$	1,264						0,008	0,036
$^{9}I_{11}$	1,303							0,03
$^{9}I_{12}$	1,333							

CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Dans la mesure où les propriétés chimiques d'un élément sont déterminées par la configuration électronique de l'état fondamental, il devrait être possible, en comparant les propriétés chimiques du plutonium à celles des éléments voisins, de prévoir à quel type de configuration se rattache le plutonium.

J. J. Katz et G. J. Seaborg [48] admettent qu'à partir de l'actinium commence une nouvelle série de

« terres rares » (d'ailleurs prévue par N. Bohr dès 1922 [9] analogue à celle des lanthanides). Cependant, les propriétés chimiques des quatre premiers éléments de la série dite des « actinides » (Ac, Th, Pa et U) sont très différentes et leur séparation est très facile, contrairement au groupe homologue lanthane-néodyme [37]. Cette situation a conduit M. Haïssinsky [37] à distinguer, parmi le groupe dit des « actinides », d'une part le groupe des « uranides » comprenant : U, Np, Pu et Am, êt d'autre part le groupe des « curides » formé par Cm, Bk, Cf..., ce qui permet de bien faire ressortir les différences fondamentales entre les deux séries de « terres rares ».

D'après M. Haissinsky la configuration fondamentale du plutonium serait donc plutôt du type $5f^5 6d 7s^2$ (analogue à celle de l'uranium $5f^3 6d 7s^2$ [49] et à celle du neptunium $5f^4 6d 7s^2$ [38], sans toutefois exclure la configuration $5f^6 7s^2$ puisque l'américium ($5f^7 7s^2$) figure parmi les uranides (tableau XII). Selon G. T. Seaborg, c'est plutôt la configuration $5f^6 7s^2$ qui serait à considérer pour Pu I par analogie avec celle du samarium I ($4f^6 6s^2$) et avec l'americium, sans que l'on puisse exclure cette fois la configuration $5f^5 6d 7s^2$ puisque l'uranium et le neptunium font partie de la famille des actinides.

TABLEAU XII

Lanthanides : Z : nombre atomique . .	59	60	61	62	63	64	65
Éléments . .	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
Configuration électronique .	$4f^3 6s^2$	$4f^4 6s^2$		$4f^6 6s^2$	$4f^7 6s^2$	$4f^7 5d 6s^2$	
Actinides : Z : nombre atomique . .	91	92	93	94	95	96	97
Éléments . .	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk
Configuration électronique .		$5f^3 6d 7s^2$	$5f^4 6d 7s^2$	$5f^6 7s^2$ ou $5f^5 6d 7s^2$	$5f^7 7s^2$	$5f^7 6d 7s^2$	
				← Uranides →		← Curides...	

[Configurations électroniques des éléments voisins du plutonium. Les cases vides correspondent à des éléments pour lesquels la configuration électronique fondamentale n'a pas encore été déterminée].

En résumé, la configuration électronique du plutonium que l'on peut prévoir d'après les propriétés chimiques devrait être soit $5f^5 6d 7s^2$, soit $5f^6 7s^2$. En fait, selon les conditions physico-chimiques du milieu, M. Haissinsky et G. T. Seaborg admettent que l'une ou l'autre des deux configurations prédomine, ce qui n'a rien d'étonnant si l'on se rappelle que les énergies de liaison des électrons $5f$ et $6d$ sont voisines dans cette région du tableau périodique [31]. Il en résulte que si la configuration électronique du plutonium dépend du milieu physico-chimique dans lequel il se trouve, nous devons préciser que dans la plupart de nos sources, le plutonium est à l'état gazeux.

Configurations électroniques du plutonium à l'état gazeux

Aux configurations probables $f^5 ds^2$ et $f^6 s^2$ s'ajoute la possibilité de rencontrer la configuration $f^7 s$. En effet, M. Fred et F. Tomkins ont établi que la configuration du spectre d'Am II est $f^7 s$. Comme Pu I et Am II font partie de la même séquence isoélectronique, la configuration $5f^7 7s$ est également à considérer pour Pu I. D'autre part, le fait que la configuration de Pu II est $5f^6 7s$ [59] n'est pas *a priori* en faveur de $5f^6 7s^2$ ni de $5f^7 7s$ pour Pu I : l'énergie de liaison de l'électron $5f$ peut être supérieure à celle de l'électron $6d$ au fur et à mesure que l'atome est ionisé. On peut par exemple très bien concevoir que la configuration de Pu I soit $f^5 ds^2$ alors que celle de Pu II est $f^6 s$ (cas analogue Th II, III et IV [53]).

En résumé, le tableau XIII résume les termes fondamentaux (d'après le principe de Pauli et la règle de Hund) relatifs aux diverses configurations électroniques envisageables.

TABLEAU XIII

Configuration	Terme fondamental	Valeurs de J possibles
$5f^5 6d 7s^2$	$^7K_{4-10}$	4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
$5f^5 6d^2 7s$	$^9I_{4-12}$	4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12
$5f^6 7s^2$	$^7F_{0-6}$	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 6
$5f^6 6d 7s$	$^9H_{1-9}$	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
$5f^7 7s$	$^9S_4$ $^7S_3$	3,4

On remarque que ce qui différencie une configuration en f^5 d'une configuration en f^6, c'est que pour la première les valeurs de J sont toujours supérieures à 4, tandis que pour la deuxième, les valeurs de J peuvent être égales à 0, 1, 2, 3. La détermination des valeurs de J offre donc un moyen de choisir entre ces diverses configurations et c'est dans cet espoir que nous avons entrepris la mesure des rapports des intensités des composantes de structures hyperfines des raies de Pu I.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Introduction

La mesure précise des intensités des composantes hyperfines a été effectuée à l'aide du spectromètre Fabry-Pérot photoélectrique. Ce spectromètre a vu le jour à Bellevue en 1948 (Jacquinot et Dufour) [20] [44] et était principalement destiné à l'étude des problèmes spectroscopiques à haute résolution. P. Jacquinot a montré [45] qu'à résolution égale le spectromètre Fabry-Pérot photoélectrique était bien supérieur, au point de vue luminosité, aux spectromètres classiques à prismes et à réseaux. Très vite, les hautes performances obtenues à l'aide de cet appareil confirmèrent les espoirs mis en lui [45] et bientôt un grand nombre de laboratoires [12] [24] [76] [79] entreprirent la construction de spectromètres F. P. enregistreurs. Lorsqu'il fut décidé d'entreprendre l'étude du déplacement isotopique du plutonium, le montage d'un nouvel instrument s'imposa. Riche de l'expérience accumulée au laboratoire Aimé Cotton de Bellevue et avec le concours amical de R. Chabbal et J. Blaise, je me suis trouvé rapidement en possession d'un ensemble F. P. photoélectrique en parfait état de marche. Les premiers tests effectués avec de l'uranium me permirent d'enregistrer certaines raies émises par une cathode creuse refroidie à l'azote liquide, dont le courant était à peine de 2 mA. La largeur des raies ainsi enregistrée correspondait à un pouvoir de résolution effectif de l'ordre de 1 200 000.

Depuis, Chabbal et Jacquinot [23] ont donné au spectromètre Fabry-Pérot une forme plus perfectionnée appelée Hypeac (hyperfinomètre Aimé Cotton). Cette version plus élaborée est décrite en détail dans *La Revue d'Optique* (1961) ; aussi seul le principe de ce spectromètre sera rappelé brièvement ici : pour plus d'informations on se rapportera à la référence [23]. Par contre, nous exposerons plus longuement les sources, les types de montures de Fabry-Pérot, ainsi que les récepteurs photoélectriques utilisés.

Principe du spectromètre Fabry-Pérot photoélectrique

La figure 13 représente schématiquement notre installation : le spectromètre Fabry-Pérot est situé dans une pièce entièrement isolée de la source à plutonium qui se trouve à l'extérieur dans un appentis spécialement aménagé à cet effet : le trajet des rayons lumineux est indiqué par des flèches. La source est conjuguée des fentes F_1 et F_2 du monochromateur et de l'étalon (F. P.) tandis que le réseau est conjugué du trou explorateur (B_1, B_2).

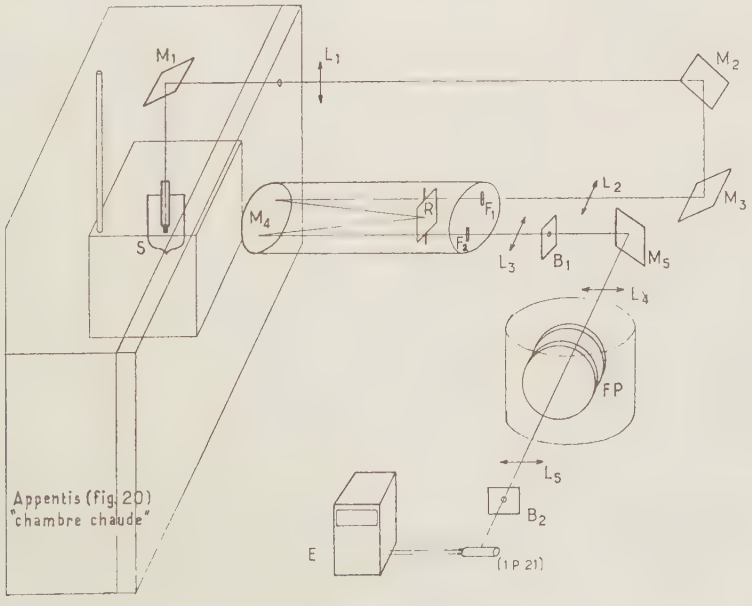


FIG. 13.

Dans ce montage, l'étalon Fabry-Pérot est précédé d'un monochromateur (type Ebert Fastie) qui isole la raie à étudier. Le centre du système d'anneaux formé par l'étalon est projeté à l'aide de la lentille L_5 sur le trou explorateur B_2 derrière lequel se trouve le récepteur qui dans notre cas était une cellule photomultiplicatrice d'électrons (1P21 par exemple).

Le système afocal formé par les lentilles L_3 et L_4 a pour but d'adapter en fonction de la résolution nécessaire, l'étendue du faisceau fourni par le monochromateur de sorte que la totalité du flux lumineux disponible soit concentré dans l'anneau central, tout en occupant la plus petite surface possible sur le Fabry-Pérot. Pour explorer les divers ordres d'interférence on modifie le chemin optique entre les lames de l'étalon en faisant varier, en fonction du temps, la pression dans l'enceinte de l'étalon, tandis que le courant de cellule est enregistré par un potentiomètre électronique (type speedomax).

Sources

Nous avons utilisé une cathode creuse classique (lampe de Schüler) refroidie à l'azote liquide ainsi qu'un tube sans électrode excité par haute fréquence.

Le tube sans électrodes [80] nous a été fourni par l'A. E. R. E. (Harwell) et mis aimablement à notre disposition par le Dr. L. Bovey. Ce tube contient 1 mg environ de Pu métal sous forme d'iodure, le néon servant de gaz porteur. Nous avons utilisé, pour exciter le tube, la cavité résonante préconisée par L. Bovey [15] ; le magnéton générateur de haute fréquence (2 450 MHz) pouvait fournir une puissance maximum de 100 watts. A l'aide de cette cavité, il n'était pas nécessaire de chauffer le tube avec un four auxiliaire : la chaleur dégagée par pertes diélectriques est telle que le tube (en quartz) est rapidement porté au rouge. Dans ces conditions on observe un spectre de raies très intense, formé, comme nous l'exposerons au chapitre III principalement par les raies du spectre II. Ce tube a jusqu'à présent fonctionné plus d'une centaine d'heures et ne présente pas de signe de fatigue, si ce n'est l'apparition d'un voile blanchâtre entraînant une baisse de transparence du quartz. La largeur des raies émises par cette source variait de 40 à 70 mK selon la région spectrale (de 1 μ à 0,4 μ) considérée.

Quant à la cathode creuse, les précautions qu'exigent toute manipulation de plutonium, nous a conduit à concevoir une lampe entièrement métallique que nous avons placée dans une « boîte à gants » se trouvant dans l'appentis (fig. 13).

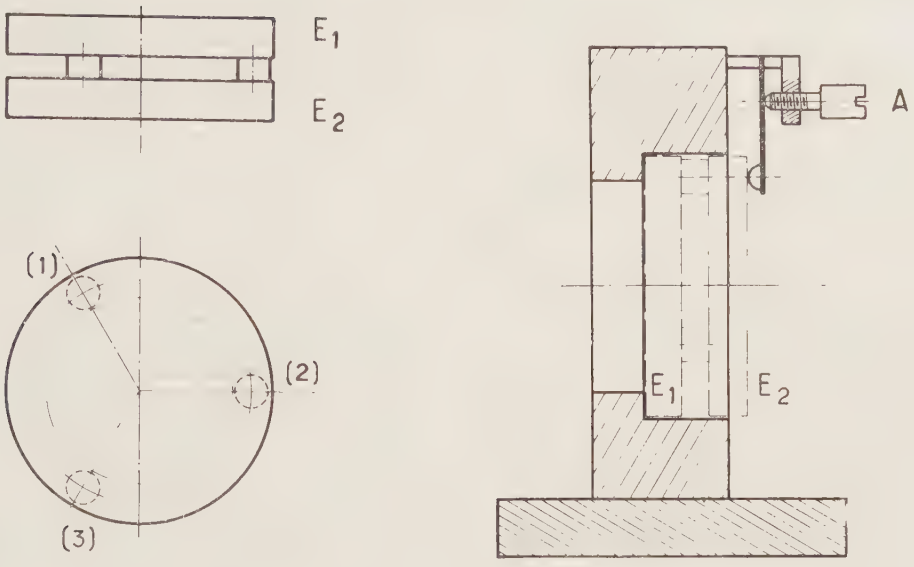
La description de cette « boîte à gants » et de la cathode creuse est donnée dans la revue *Spectrochimica Acta* [33], nous y renvoyons le lecteur pour plus de détails.

Nous avons utilisé trois échantillons différents de plutonium contenant respectivement 2,9 p. 100, 1,75 p. 100 et 1,10 p. 100 de ^{240}Pu, le reste étant du ^{239}Pu. Le gaz porteur était du néon et l'intensité du courant dans la cathode creuse ne dépassait généralement pas 50 mA. La cathode creuse étant refroidie à l'azote liquide, la largeur Doppler des raies émises par cette source variait de 13 à 8 mK selon le domaine spectral étudié.

Etalons utilisés

Les lames utilisées sont recouvertes d'un revêtement réflecteur formé par des couches alternées d'épaisseur $\lambda/4$ de sulfure de zinc et de cryolithe. Le pouvoir réflecteur de chacune des lames de l'étalon est très élevé (de l'ordre de $R = 0{,}97$) et l'ensemble des deux lames formant l'étalon présente une transparence pouvant aller jusqu'à 50 p. 100.

Tous ces revêtements ont été effectués au laboratoire Aimé Cotton par les soins de MM. S. Roizen et G. Golman auxquels je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements. Les lames de 7 cm de diamètre [28] sont mises en place dans une monture décrite dans la thèse de Dufour [28]. Si avec ce type de monture on peut régler la distance des lames à volonté, par contre les lames étant serrées par la tranche, il faut prendre garde à ce que ce serrage n'aboutisse pas à une déformation des lames. L'expérience nous a montré qu'il faut beaucoup de soin pour obtenir un degré de serrage convenable n'introduisant pas de déformation, tout en assurant une stabilité convenable. De toute façon, pour obtenir une stabilité de longue durée (quelques heures à $\lambda/50$ près), la cloche renfermant l'étalon doit être parfaitement thermostatée. Une monture, aimablement mise à notre disposition par D. A. Jackson, fabriquée par Hilger a été également utilisée. Avec ce type de monture, la distance entre les lames est imposée par les anneaux en silice qui assurent la séparation entre les lames ; le réglage du parallélisme en est rendu très facile et la stabilité obtenue avec ce type de monture est meilleure que celle donnée par la monture décrite plus haut ; l'inconvénient est de ne pouvoir faire varier à volonté la distance entre les lames, ce qui parfois peut être très gênant. Enfin, nous avons utilisé des étalons à « cales fixes » dont le premier modèle réalisé par D. A. Jackson en 1935 [43] a une épaisseur de 10 cm. La figure 14 représente cet étalon : il est constitué par les deux lames E_1 et E_2 et par trois cales (1) (2) et (3) en silice fondue. Ces trois cales sont identiques (à $\lambda/10$ près) et leurs extrémités sont planes et parallèles avec une précision de l'ordre de $\lambda/50$. Pour assembler les lames E_1 et E_2 aux cales, il suffit de les mettre au contact pour obtenir l'adhésion moléculaire : avec ce type d'étalon l'effet principal dû aux variations de températures est de dilater les cales mais n'introduit pas de déréglage du parallélisme du Fabry-Pérot. L'étalon une fois assemblé est alors introduit dans la monture représentée par la figure 14 *b*. Les trois vis A, B, C servent à « rattraper » lorsqu'il y a lieu une légère inégalité (de l'ordre



a *b*

FIG. 14.

de $\lambda/10$) entre les trois cales utilisées, de sorte que le parallélisme entre les lames de l'étalon soit de l'ordre de la planéité des lames. Ce type d'étalon dont la distance entre les lames est fixée une fois pour toutes (ce qui peut être un inconvénient) présente surtout l'avantage d'être pratiquement indéréglable.

Récepteurs

Nous avons utilisé trois types de photomultiplicateurs :

a) RCA 1P21 pour le domaine situé entre 4 000 et 6 000 Å ;

b) EMI 9558 B pour le domaine situé entre 5 800 et 7 600 Å ;

c) RCA 7102 pour le domaine situé entre 7 600 et 1 μ.

Le tube RCA 1P21 est refroidi à la température de l'azote liquide ; dans ces conditions le courant d'obscurité devient inférieur à 10^{-12} A. Par contre, avec le tube 9558 B (avec photocathode trialcaline sensible dans le rouge), nous avons constaté que nous ne gagnons rien par refroidissement ; bien que le courant d'obscurité disparaisse, le bruit enregistré reste du même ordre de grandeur que celui observé lorsque le tube n'est pas refroidi. Nous avons donc utilisé ce tube sans refroidissement, mais toutefois avec des tensions entre dynodes, moindre que celles indiquées par le constructeur (1 100 volts au total, au lieu de 1 450 volts). Grâce à ce nouveau type de cellule, nous avons pu enregistrer dans d'excellentes conditions les raies du plutonium situées dans le rouge au-dessus de 6 000 Å. Entre 7 600 et 8 000 Å, nous avons constaté que le tube RCA 7102 a des performances équivalentes au tube EMI précédent, mais au-dessus de 8 000 Å seul dans nos conditions expérimentales le tube 7102 était utilisable. Pour réduire le courant d'obscurité, nous avons placé le tube 7102 dans le montage représenté par la figure 15. Le refroi-

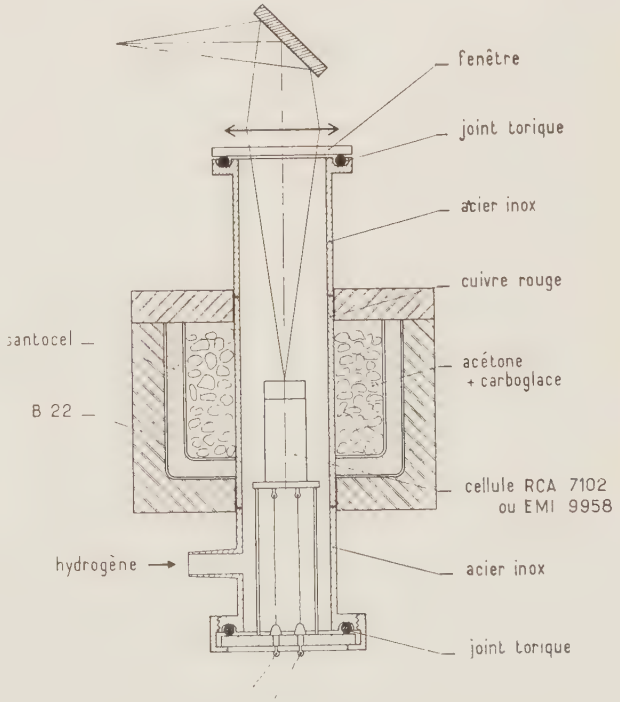


FIG. 15.

dissement est obtenu à l'aide d'un mélange acétone-carboglace et la boîte contenant le photomultiplicateur est remplie au préalable avec de l'hydrogène. Les tensions d'utilisation s'échelonnaient de 900 à 1 400 volts. Avec ce tube nous avons pu enregistrer des raies émises par le tube sans électrode situées au-dessus de 1 μ.

CHAPITRE III

RÉSULTATS

Critère permettant de distinguer les raies d'arc des raies d'étincelles

Lorsque nous analysons une raie en étudiant sa structure hyperfine, il est essentiel de savoir à quel spectre appartient cette raie. Bien entendu, puisque $Z = 94$ pour le plutonium, J est entier pour les raies d'arc et demi-entier pour les raies d'étincelles. Ceci devrait nous permettre de faire la distinction entre les raies des spectres I et II, mais s'il est possible, par la mesure du rapport ρ des intensités des composantes hyperfines, de distinguer entre deux valeurs de J différant d'une unité, il est par contre difficile d'en déduire si la raie est d'arc ou d'étincelle, surtout pour les valeurs de $J \geqslant 3$. En effet, le tableau XIV indique pour les valeurs de $J \geqslant 3$, les variations du rapport ρ dans le cas « *b* » le plus favorable (fig 9) où seul un des niveaux possède une structure hyperfine appréciable. Les valeurs du rapport ρ pour J demi-entier des raies d'étincelles se trouvent comprises entre les valeurs de ρ correspondant aux J entiers adjacents. Or, lorsqu'on se trouve, pour des raies d'arc, dans les cas « *a* » ou « *c* » «fig. (10) où tous les deux niveaux possèdent des structures hyperfines non négligeables, les valeurs du rapport ρ sont également comprises entre deux limites correspondant à des J entiers (voir tableau X, chap. Ier). De sorte qu'il devient impossible (pour des valeurs de $J \geqslant 3$) par la simple mesure du rapport ρ de déterminer si la raie en question appartient au spectre I ou II. C'est pourquoi, il est si important de savoir, *a priori*, pour la détermination des valeurs de J par la mesure de ρ si la raie étudiée est d'arc ou d'étincelle. Comme les sources que nous avons utilisées étaient la cathode creuse et un tube sans électrode excité par haute fréquence, nous allons étudier séparément ces deux types de sources pour montrer dans quelle mesure il est possible, en l'absence de toute classification de grouper les raies selon leur origine I ou II.

TABLEAU XIV

J	3	7/2	4	9/2	5	11/2	6
$\rho = \frac{J+1}{J}$	1,33	1,29	1,25	1,22	1,20	1,18	1,166

a) **Cas de la cathode creuse.** — Il est bien connu que l'utilisation d'une cathode creuse, à divers régimes (intensité du courant dans la cathode creuse, pression et nature du gaz porteur), permet d'exciter sélectivement ou du moins préférentiellement les spectres I ou II de l'élément étudié [64]. Or, deux groupes d'auteurs ont utilisé avant nous la cathode creuse pour étudier le spectre du plutonium : leurs conditions expérimentales comparées aux nôtres (Bellevue) étaient les suivantes (tableau XV) :

TABLEAU XV

Auteurs	Intensité du courant	Refroidissement de la source	Nature du gaz porteur	Pression du gaz porteur
L. A. Korostyleva et al. [56]	200 mA	Eau	Argon	2 mm Hg
Van den Berg et al. [81]	120-160 mA	Eau	Argon	?
Bellevue	10 à 50 mA	Azote liquide	Néon	1,5 mm Hg

En comparant, les intensités relatives des raies étudiées par ces deux groupes d'auteurs avec les intensités observées depuis par L. Bovey en émission et en absorption des raies issues du four King, il est possible de grouper les raies d'après leur spectre I et II. C'est ainsi qu'un certain nombre de raies attribuées au spectre I appartiennent en fait au spectre d'étincelles. Ces raies sont indiquées page suivante (tableau XVI).

Toutes ces raies sont très intenses chez Korostyleva (jusqu'à plus de 10 fois plus intense que chez Van den Berg) et sont toutes absentes en absorption chez L. Bovey. Enfin, lorsque le courant utilisé dans notre source refroidie à l'azote liquide était de 30 mA, nous avons constaté que les raies les plus intenses émises dans ces conditions étaient celles observées par L. Bovey à la fois en émission et absorption par le four King. Notre cathode creuse se comporte d'une façon analogue au four King ; sous faible intensité (< 50 mA) ; seules les raies les plus intenses du spectre II sont observables, la grande majorité (95 p. 100) des raies émises sont des

TABLEAU XVI

λ (Å)	Intensité d'après Koros-tyleva	Intensité d'après Van d. Berg	L. Bovey émis-sion	L. Bovey absorp-tion	Classification probable [59]
4 097,51	114	12	—	—	
4 468,48	114	10	—	—	2 015,0 ($^8F_{3/2}$)-24 386,9 (3/2)
4 472,70	285	40	W	—	2 015,0 ($^8F_{3/2}$)-24 366,0 (1/2)
4 486,73	57	10	—	—	7 498,5 ($^8F_{7/2}$)-29 730,4 (5/2)
4 630,82	114	30	W	—	5 718,0 ($^8F_{7/2}$)-27 305,1 (5/2)
5 023,28	142	30	—	—	5 502,1 ($^6F_{3/2}$)-25 403,6 (5/2)

raies d'arc. Au fur et à mesure que le courant dans la cathode augmente le nombre des raies relatives au spectre II croît également. Pour un courant allant de 120 à 160 mA, Van den Berg et Klinkenberg estiment le nombre de raies d'étincelles à 15 p. 100 (mais en réalité le nombre est sûrement plus élevé, comme nous l'avons montré), tandis que dans le cas de Korostyleva et al., avec un courant de 200 mA on assiste à un renversement des intensités relatives en faveur des raies d'étincelles dont le nombre atteint 50 p. 100 des raies présentant une structure hyperfine.

En résumé, dans nos conditions expérimentales, les raies émises par notre cathode creuse sont principalement des raies d'arc. Les raies d'étincelles émises par notre source seront facilement reconnaissables grâce au fait qu'on peut les retrouver chez L. Bovey en émission et non en absorption : pour rappeler l'analogie cathode creuse sous faible courant, four King, nous adopterons à partir de maintenant pour caractériser les longueurs d'onde des raies du plutonium celles mesurées pour L. Bovey, qui d'ailleurs nous semblent les plus précises parmi celles disponibles jusqu'à présent.

b) **Cas du tube sans électrode excité par haute fréquence.** — Par comparaison avec le spectre émis par la cathode creuse il nous est maintenant facile de nous rendre compte de la nature du spectre fourni par le tube sans électrode. Avec la cavité décrite par L. Bovey et H. Wise [15], nous avons constaté que ce sont les raies d'étincelles (contre toute attente) qui sont les plus intenses et le spectre observé se rapproche beaucoup plus de celui que donnerait une cathode creuse utilisée avec un fort courant ($\sim$ 200 mA) du genre de Korostyleva et al. [56]. Il en résulte que pour les raies que nous avons enregistrées uniquement à l'aide du tube sans électrode, nous ne savons pas *a priori*, si ce sont des raies d'arc ou d'étincelles (principalement dans le domaine $\lambda > 6\,887{,}58$ Å où le spectre du four King est inconnu).

D'autre part, la largeur Doppler des raies, la présence certaine d'auto-absorption, l'existence d'un fond continu important ainsi que le manque de stabilité font en sorte que la détermination précise des valeurs de J par la mesure des intensités est tout à fait hors de question avec ce genre de source. Le seul avantage, mais néanmoins capital, c'est que dans le domaine du proche infra-rouge seul le tube sans électrode fournit un spectre de raies suffisamment intenses pour être enregistrées. Aussi avons-nous présenté séparément les résultats obtenus avec cette source : les valeurs de J sont incertaines ; seules les distances entre les composantes hyperfines peuvent être vraisemblables. Enfin, signalons qu'une liste de 80 raies présentant un déplacement isotopique a été publiée récemment par E. W. T. Richards et A. Ridgeley [70] : les sources utilisées par ces derniers étaient des tubes sans électrode. Nous avons pu vérifier que 50 p. 100 de ces raies sont des raies d'étincelles. Aucune des raies publiées par Richards et Ridgeley n'est émise par notre cathode creuse avec une intensité notable.

Configuration fondamentale de Pu I

Les deux configurations fondamentales les plus probables sont f^6s^2 et f^5ds^2 (chap. I^{er}). La configuration f^5ds^2 a d'abord été suggérée par Van den Berg et Klinkenberg, d'après leur mesure des intensités des composantes hyperfines, tandis que la configuration f^6s^2 est donnée par Hubbs et al. [38] à la suite d'un résultat obtenu par résonance magnétique. En d'autres termes le problème est de savoir si la configuration fondamentale comporte ou non un électron *d*. Or, nous avons montré (tableau XIV, chap. I^{er}) que ce qui différencie une configuration possédant 6 électrons *f* (ex. : f^6s^2, f^6ds, etc.) d'une configuration n'en contenant que 5 (ex. : f^5d^2s, f^5ds^2) c'est que pour les configurations en f^5 les valeurs de J sont toujours supérieures à 4 tandis que pour les configurations en f^6 les valeurs de J peuvent également être égales à 0, 1, 2, 3. Inversement, si les valeurs de J déterminées par notre méthode sont supérieures à 4, on ne pourra rien en conclure, puisque les configurations en f^5 et en f^6 admettent toutes deux des valeurs de $J \geqslant 4$. En revanche, si les valeurs de J des raies les plus intenses du spectre d'arc sont inférieures à 4, il en résultera que c'est une configuration en f^6 qui correspond à la configuration fondamentale de Pu I.

C'est ce que montre le tableau XVII où sont réunies un certain nombre de raies pour lesquelles les J mesurés sont inférieurs à 4. Ce sont bien des raies d'arc : elles apparaissent très intenses qu'elles soient observées soit à partir du four King (en émission comme en absorption), soit avec notre cathode creuse.

On peut donc raisonnablement supposer que ces raies aboutissent à des termes appartenant à la configuration fondamentale de Pu I. A titre de comparaison, les valeurs de J déduites par Van den Berg et al., utilisant un Fabry-Pérot photographique, sont données dans la

dernière colonne de ce même tableau XVII. Toutes les valeurs de J données par ces auteurs sont en désaccord avec les nôtres : cela est dû au fait que d'une part, pour les mesures d'intensités, la méthode photographique est moins précise que la méthode photoélectrique et que d'autre part dans leurs conditions expérimentales les raies observées étaient probablement auto-absorbées. L'auto-absorption a pour effet d' « égaliser » les composantes, il en a résulté des valeurs de J élevées ($J \leqslant 4$). C'est pourquoi Van den Berg et Klinkenberg ont conclu que la configuration f^6s^2 n'était pas la configuration fondamentale, alors qu'en réalité les valeurs de J des cinq raies mesurées par ces auteurs sont toutes inférieures à 4.

TABLEAU XVII

λ (Å) référence [11]	Intensité			J	
	Cathode creuse [81]	Four King		Bellevue	*hfs* référence [81]
		Ém.	Abs.		
4 101,92	50	S	S	2	
4 102,49	25	S	S	3	
4 206,47	200	VS	VVS	1	
4 261,15		M	W	3 (2)	
4 269,76		S	M	2	
4 281,18	30	S	M	2 (3)	
4 414,72	15	M	VW	2	
4 553,45	20	S	S	2	
4 636,36		M	VW	1	
4 646,62		S	M	2	
4 673,40	20	S	W	3 (2)	
4 689,56	25	S	S	2	
4 735,40		VS	VS	2	
4 814,44	30	VS	M	3	
4 894,41	15	M	S	1	
5 498,47	50	S	S	2	
5 549,59	40	M		3-2	4
5 561,98	60	VS	S	3	5
5 630,46	100	VS	S	1	
5 667,50	30	W		2-2	6
5 712,42	30	S	S	1	
5 733,15	50	M	W	3-2	6
5 839,0	30	S	M	3-2	
5 864,88	50	VS	M	1	2
6 092,20	50	M	W	3	
6 192,81	200	S	S	2	
6 304,72	50	S	S	1	
6 486,75		W	W	2	
6 488,87		M	S	1	

Les figures 16 *a* et 16 *b* montrent, par exemple, le gain en résolution réalisé dans le cas de la raie $\lambda = 4\ 206{,}47$ par rapport au microphotogramme donné par Korostyleva et al. [56].

Il nous reste encore à montrer que parmi toutes les configurations possibles en $f^6(f^6s^2, f^6ds \ldots)$ c'est bien la configuration f^6s^2 qui est la fondamentale. Ceci nous est facile, parce que les figures hyperfines ne présentent en général que deux composantes hyperfines (cas *b*,

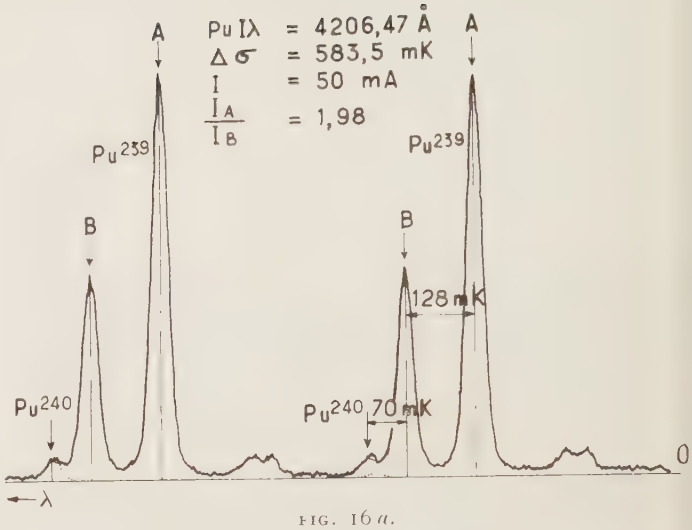


FIG. 16 *a*.

FIG. 16 *b*.

fig. 16) dont le rapport des intensités est exactement égal (aux erreurs d'expérience près, 1 p. 100 environ) au rapport théorique $\frac{J+1}{J}$: comme le pouvoir de résolution effectif est de l'ordre de 10^6, il en résulte que la structure hyperfine de l'un des niveaux est inférieure à quelques mK. Or, la configuration f^6s^2 se caractérise particulièrement par le fait que la structure hyperfine des termes appartenant à cette configuration doit être très faible, en effet le facteur d'intervalle a_{5f} est très petit et la couche complète s^2 n'intervient pas dans la structure hyperfine. Nous pouvons donc conclure : la configuration fondamentale de Pu I est probablement la configuration f^6s^2 en accord avec la détermination de Hubbs et al. Ainsi la simple connaissance des valeurs de J nous a permis de préciser la configuration de Pu I, sans que nous ayons classé une seule raie du spectre d'arc. Dans le cas du samarium I, ce fut l'inverse : Albertson a d'abord trouvé le multiplet fondamental d'où il en a déduit la configuration électronique. D'après la règle de Hund à la configuration f^6s^2 correspond le multiplet $^7F_{0\text{-}6}$: la mise en évidence des premiers termes de ce multiplet est exposée au paragraphe suivant.

Structure fine du multiplet $^7F_{0\text{-}6}$

Récemment B. R. Judd [47] a montré que c'est le couplage J_j qui permet le mieux de représenter et de calculer, dans le cas des éléments possédant une configuration du type $5f^n6d7s^2$ (U I, Np I et Cm I), la position des niveaux correspondants aux multiplets fondamentaux. Dans le couplage J_j, on suppose que tous les électrons $5f$ se couplent d'abord entre eux selon le schéma L.S, produisant les nombres quantiques S, L et J ; puis il y a couplage entre le nombre quantique j correspondant à l'électron d avec le J résultant des électrons $5f$. Dans le cas du plutonium où il n'y a pas d'électron d, c'est le multiplet correspondant à f^6 Pu III (dont le couplage devrait être L.S) qui doit se retrouver dans le spectre de Pu I (f^6s^2) et en supposant dans le cas de Pu II (f^6s) que le couplage entre l'électron $7s$ et les électrons $5f^6$ obéissent au couplage J_j, il devient alors possible de se servir des relations dues à Goudsmit, Humphreys et Laporte [35] [58] liant les intervalles entre les niveaux de structure fine des multiplets $^8F_{1/2}$ et $^6F_{1/2}$ de Pu II (f^6s) avec les intervalles entre niveaux de structure fine du multiplet $^7F_0(f^6)$ de Pu III, qui est également celui dû à la configuration f^6s^2 de Pu I. Ces relations prennent dans le cas du plutonium la forme très simple :

$$[^8F_{J+1} - {}^8F_J] + [^6F_{J+1} - {}^6F_J] = {}^7F_{J+3/2} - {}^7F_{J-1/2}$$

en désignant par ^8F_J, ^6F_J (avec J demi-entier) les valeurs des différents niveaux des multiplets $^8F_{1/2}$ et $^6F_{1/2}$ relatifs à Pu II et par $^7F_{J+3/2}$, $^7F_{5-1/2}$ les niveaux correspondant au multiplet $^7F_{0\text{-}6}$ (Pu III ou Pu I).

P. Schuurmans [74] a montré que ces relations se vérifient très bien dans le cas du samarium et l'application au plutonium (les écarts entre les niveaux des multiplets de Pu II étant connus grâce au travail de MacNally et Griffin) montre que l'ordre de grandeur des séparations entre les premiers niveaux de structure fine de $^7F_{0\text{-}6}$ est de l'ordre de 2 000 cm [74]. Or, nous avons vu (chap. I^{er}) que deux des « différences constantes » mises en évidence par L. Bovey étaient précisément de cet ordre de grandeur : 2 203,6 cm^{-1} et 2 096,0 cm^{-1}. Dès lors ces différences pouvaient s'interpréter comme étant respectivement les distances entre les niveaux $^7F_0 - {}^7F_1$ et $^7F_1 - {}^7F_2$ du multiplet $^7F_{0\text{-}6}$. Ceci est représenté par le tableau XVIII et nous avons entrepris, en priorité, l'étude des structures hyperfines des raies dont les différences en nombre d'ondes étaient précisément 2 203,6 cm^{-1} et 2 096 cm^{-1}, afin de confirmer cette interprétation par la détermination des valeurs de J. En effet, les niveaux appartenant à la configuration paire f^6s^2 ont une structure hyperfine négligeable, tandis que les configurations impaires du type f^6sp, f^5d^2s... possèdent une structure hyperfine grâce à la présence d'un électron s célibataire. Il s'ensuit que si l'on considère les transitions entre les configurations f^6sp—f^6s^2 par exemple, on doit s'attendre à ce que toutes les raies

TABLEAU XVIII

	Spectre	Sm	Pu	
$^8F_{3/2} - {}^8F_{1/2}$	II	326,64	2 015,0	MacNally (1959)
$^6F_{3/2} - {}^6F_{1/2}$	II	484,94	2 266,3	
		811,58	4 281,3	
				2 203,6 — $^7F_1 - {}^7F_0$
$^7F_2 - {}^7F_0$	I	811,92	4 299,6	2 096,0 — $^7F_2 - {}^7F_1$
$^8F_{5/2} - {}^8F_{3/2}$	II	511,58	1 954,9	
$^8F_{5/2} - {}^6F_{3/2}$	II	685,46	1 996,4	
		1 197,04	3 951,3	
				2 096,0 — $^7F_2 - {}^7F_1$
$^7F_3 - {}^7F_1$	I	1 196,97	3 940,8	1 844,8 — $^7F_3 - {}^7F_2$
$^8F_{7/2} - {}^8F_{5/2}$	II	650,94	1 748,1	1 844,8 — $^7F_3 - {}^7F_2$
				1 630,1 — $^7F_4 - {}^7F_3$
$^6F_{7/2} - {}^6F_{5/2}$	II	810,43	?	
		1 461,37		
$^7F_4 - {}^7F_2$	I	1 461,17	?	

issues d'un niveau supérieur (f^6sp, par exemple) et aboutissant sur le multiplet fondamental aient des structures hyperfines identiques, car elles seront uniquement dues au niveau commun supérieur (fig. 17).

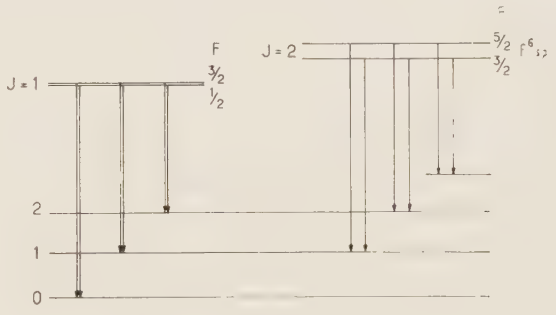


FIG. 17.

Réciproquement, pour établir la structure du multiplet $^7F_{0\text{-}6}$, nous aurons à rechercher les familles de trois raies formant des triplets ayant :

1° la même structure hyperfine (même distance entre les composantes hyperfines (deux composantes dans notre cas puisque la séparation du niveau inférieur est négligeable) ;

2° le même rapport entre les intensités des composantes hyperfines (égal simplement à $(J + 1)/J$ (cas b) ;

3° des différences deux à deux constantes (égales à 2 203,6 et 2 096 cm^{-1} dans notre cas) ;

4° le même déplacement isotopique.

La figure 18 représente les trois raies d'un triplet issues d'un niveau supérieur commun pour lequel J = 1 (le rapport des intensités des composantes hyperfines

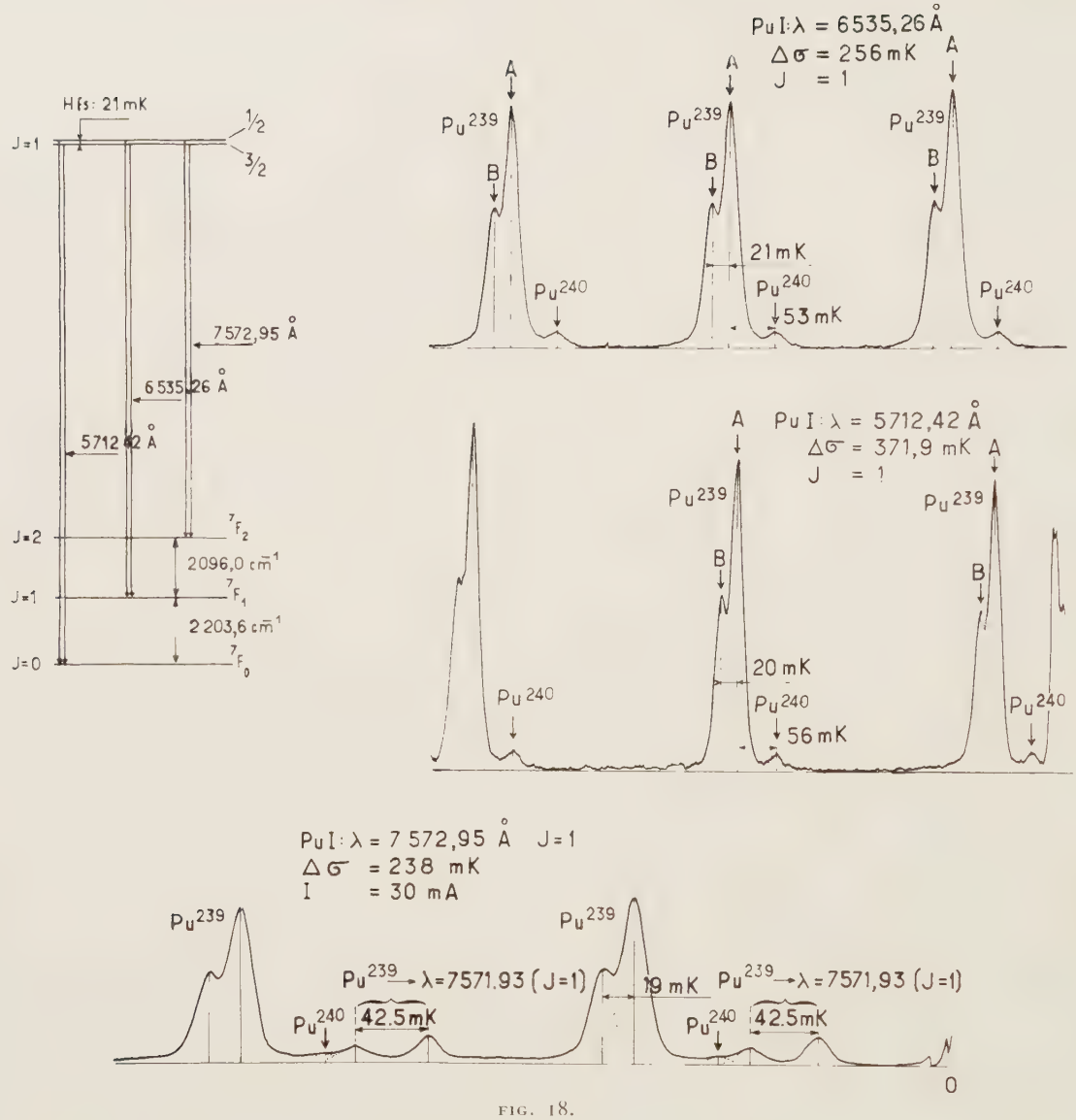


FIG. 18.

étant $(J + 1)/J = 2$ d'où $J = 1$). La structure hyperfine est la même pour les trois raies (de l'ordre de 20 mK) et le déplacement isotopique de l'ordre de 60 mK. Il est très difficile de pouvoir enregistrer toutes les composantes d'un tel triplet : en effet, l'une des trois raies formant le triplet est en général très faible par rapport aux deux autres et à titre d'exemple, nous avons réuni dans le tableau XIX l'ensemble des niveaux impairs de $J = 1$, pouvant donner naissance à des triplets dont les trois composantes sont situées dans le domaine que nous avons exploré, c'est-à-dire au-dessus de 4 000 Å environ.

Les cases vides du tableau XIX correspondent à des raies probablement peu intenses qui n'ont pas été décelées jusqu'à présent. Parmi les quatre triplets entièrement connus, seuls ceux issus des niveaux 15 856,8 et 17 500,8 cm^{-1} présentent une structure hyperfine supérieure à 20 mK pour être résolue, tandis que les niveaux 24 653,3 et 24 751,4 cm^{-1} ont une structure hyperfine négligeable. Enfin, la composante $\lambda = 8\,650{,}30$ du triplet issu du niveau 15 856,8 trop faible, n'a pu être enregistrée. Il reste donc uniquement à notre disposition le triplet issu du niveau 17 500,8 cm^{-1} (fig. 18) et comme les intervalles de structure fine sont relativement grands (de l'ordre de 2 000 cm^{-1}), il a fallu dans l'exemple de la figure 18 changer d'étalon pour chaque raie (à cause du coating) et utiliser trois types de récepteurs différents pour enregistrer ces trois raies avec un bon rapport signal/bruit (un tube 1P21 pour $\lambda = 5\,712$ Å, un tube EMI 9558 pour $\lambda = 6\,535$ Å, enfin un tube RCA 7102 pour $\lambda = 7\,572{,}9$ Å).

TABLEAU XIX

Niveaux	15 406,8	15 856,8	17 500,8	20 425,7	23 416,5	23 766,2	24 653,3	24 751,43
$^7F_0$	6 488,8 Å	6 304,7	5 712,42	4 894,41		4 206,47	4 055,10	4 039,03
$^7F_1$	7 571,93	7 322,2	6 535,26	5 486,25	4 712,76	4 636,36	4 453,15	4 433,79
$^7F_2$		8 650,30	7 572,95		5 229,47		4 911,74	4 888,17

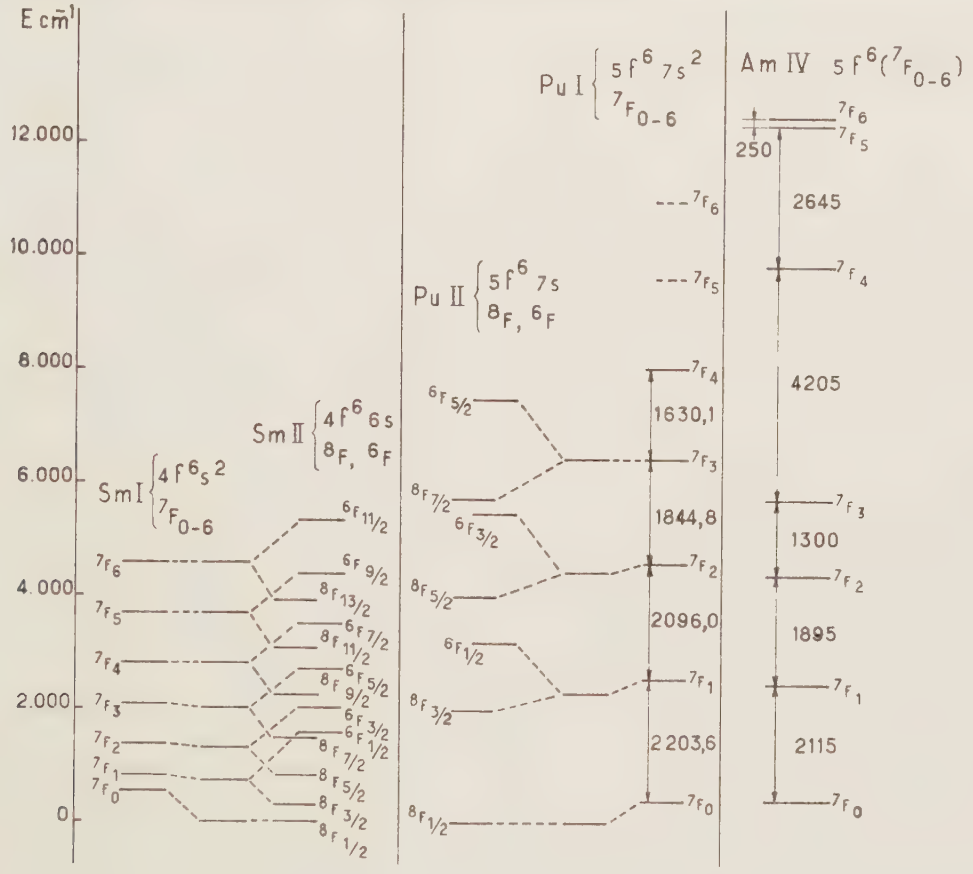


FIG. 19.

En procédant identiquement nous avons confirmé l'intervalle $^7F_2 - {}^7F_3$ égal à 1 844,8 cm^{-1} mis en évidence également par L. Bovey [13]. Cet intervalle de 1 844,8 cm^{-1} est en bon accord avec la valeur prévisible d'après les données que l'on avait sur les termes $^6F_{1/2}$ et $^8F_{1/2}$ de Pu II (tableau XIX). Actuellement, il nous semble que l'intervalle $^7F_3 - {}^7F_4$ est de 1 630,1 $\pm$ 0,2 cm^{-1}.

Ainsi nous avons déterminé les intervalles séparant les cinq premiers niveaux du multiplet $^7F_{0-6}$. A titre de comparaison, nous avons représenté le schéma des niveaux correspondant au multiplet fondamental de l'americium IV (fig. 19). La configuration fondamentale d'Am IV est $5f^6$ analogue de celle de Pu III $5f^6(^7F_{0-6})$ (même séquence isoélectronique) dont le multiplet $^7F_{0-6}$ devrait être semblable à celui de Pu I ($5f^6s^2$). La structure de $^7F_{0-6}$ de l'americium IV a été établie par Gruber [36] en étudiant le spectre d'absorption infra-rouge d'Am IV dans des cristaux de chlorure de lanthane. La figure 19 montre que s'il y a accord (comme ordre de grandeur) entre nos résultats et ceux de Gruber pour les trois premiers intervalles $^7F_0 - {}^7F_1$, $^7F_1 - {}^7F_2$, $^7F_2 - {}^7F_3$, en revanche l'intervalle $^7F_3 - {}^7F_4$ (4 205 cm^{-1}) d'Am IV est considérablement plus grand à la fois par rapport à celui que nous proposons (1 630,1) et par rapport à

celui que l'on pourrait déduire des intervalles de Pu II [(1 430 cm^{-3}), B. R. Judd, communication privée]. Il y a là une difficulté qui ne pourra être levée qu'avec la détermination des deux derniers intervalles $^7F_4 - {}^7F_5$ et $^7F_5 - {}^7F_6$. Cette détermination est rendue difficile par suite de l'absence de raies intenses visibles en absorption ayant des J élevées c'est-à-dire aboutissant aux niveaux $^7F_5$ et $^7F_6$. Cette absence pourrait s'expliquer par le fait que l'excitation thermique dans le four King ne permet pas de peupler suffisamment les niveaux se trouvant au-dessus de 10 000 cm^{-1} pour avoir une absorption notable. Si tel est le cas, il n'est pas surprenant que les raies aboutissant aux niveaux $^7F_5$ et $^7F_6$ ne soient pas facilement décelées dans le cas du plutonium puisque l'intervalle $^7F_0 - {}^7F_4$ est déjà de l'ordre de 8 000 cm^{-1}. Il se pourrait que ce soit là une des raisons pour laquelle, les tentatives effectuées par J. G. Conway [26] et L. Bovey [10] pour analyser le spectre de Pu I à partir des données fournies par le four King aient échoué, alors que cette méthode était si efficace dans le cas du samarium où la largeur totale du multiplet $^7F_{0\text{-}6}$ n'était que de l'ordre de 4 000 cm^{-1}.

Si ce raisonnement était exact, il faudrait trouver dans le spectre émis par la cathode creuse des raies intenses avec des J élevés, visibles dans le four King, uniquement en émission et non en absorption. Nous avons réuni dans le tableau XX ci-dessous toutes les raies pour lesquelles nous avons trouvé $J \geqslant 5$. On constatera qu'aucune des raies a été enregistrée en absorption par L. Bovey, mais que même en émission ces raies apparaissent faibles ou quelquefois inexistantes, alors que les intensités de ces raies émises en cathode creuse sont notables. Il apparaît donc que les raies uniquement visibles en émission par le four King peuvent être, comme nous l'avons montré (Chap. III), soit des raies d'étincelles, soit des raies aboutissant à des niveaux situés au-dessus de 10 000 cm^{-1} du terme fondamental et pouvant correspondre par exemple à des transitions entre états excités.

TABLEAU XX

Longueur d'onde (Å)	Intensité			J
	Cathode creuse [18]	Four King [11]		
		Émission	Absorption	
4 720,72	25	I	—	6 (5)
4 860,21	20	VW	—	5 (4)
5 049,57	60	*m*	—	5
5 089,95		VVW	—	5 (6)
5 269,82	50	VVW	—	6
5 538,07		VW	—	5 (6)
5 628,41	30	VW	—	6 (7)
6 100,45	30	W	—	6 (5)
6 119,5	50	—	—	6 (5)
6 176,5		—	—	6 (7)

Résultats généraux

L'ensemble des mesures effectuées est présenté sous forme de deux tableaux. Le premier (tableau XXI) contient toutes les raies d'arc étudiées soit par nous-mêmes, soit par d'autres auteurs : dans ce dernier cas, un ou deux astériques signalent que le résultat est dû à Korestyleva et al. [56] [77] ou à Van den Berg et Klinkenberg [81]. Les valeurs de J que nous avons déduites de la mesure des intensités figurent en colonne 4; lorsque nous donnons deux valeurs de J, dont une entre parenthèse, c'est que la précision des mesures ne permet pas de distinguer avec sûreté entre ces deux valeurs. En revanche, deux valeurs de J séparées par un trait signifie que nous avons pu déterminer les structures hyperfines des deux niveaux correspondant à la raie étudiée (cas *a*) et mesurer les valeurs des J correspondants. La colonne 7 donne la classification des raies aboutissant aux cinq premiers niveaux du multiplet $^7F_{0\text{-}6}$. En dernière colonne la lettre A indique que la classification de la raie repose uniquement sur le principe de combinaison de Ritz. La lettre B correspond à des raies classées par L. Bovey et A. Ridgeley [14] par effet Zeeman, tandis que la lettre C attire notre attention sur le fait que le désaccord entre nos mesures de structures hyperfines et entre celles de Van den Berg et al. n'est qu'apparent : il suffit de prendre la valeur complémentaire de l'entre ordre ($\Delta\sigma = 178$ mK) utilisé par Van den Berg pour retrouver la valeur correcte de la structure hyperfine. Enfin, une raie sans structure apparente est appelée « simple », cela veut dire que sa structure hyperfine (si elle existe) est inférieure à la largeur de la raie enregistrée. Cette largeur peut varier de 30 à 15 mK pour des raies émises par notre cathode creuse, mais peut atteindre 70 à 40 mK lorsqu'on utilise la lampe sans électrodes excitée par haute fréquence.

Le deuxième tableau (tableau XXII) est formé par une liste de raies émises principalement par la lampe sans électrodes et situées au-dessus de 7 000 Å, dont nous ne savons pas *a priori* si elles sont d'arc ou d'étincelles.

Les valeurs de J de ce tableau doivent être regardées avec réserve, comme nous l'avons déjà signalé. Cependant, certaines de ces raies ont pu être également enregistrées à l'aide de la cathode creuse et nous avons signalé ce fait par l'indication d'une croix dans la 3e colonne. Enfin, une structure hyperfine est dite négative lorsque la composante la plus intense de la structure hyperfine se trouve vers les grandes longueurs d'ondes, tandis qu'un déplacement isotopique négatif signifie que c'est la composante relative à l'isotope le plus lourd qui est décalée vers les grandes longueurs d'ondes.

TABLEAU XXI

λ (Å) [10] [60] [81]	Intensités Four King [10] Ém.	Intensités Four King [10] Abs.	Cathode creuse	J	Structure hyperfine 10^{-3} cm^{-1} (mK)	Déplacement isotopique 10^{-3} cm^{-1} (mK)	Classification	Remarques
3 753,61	—	S	100				$^7F_0 - 26\ 633{,}4_1$	A
3 895,88	W	S	50	1			$^7F_1 - 25\ 660{,}9_1$	B
3 928,53	W	S					$^7F_1 - 27\ 651{,}2_2$	A
3 936,32	W	M	30	1			$^7F_0 - 25\ 397{,}3_1$	B
4 039,03	S	S	30	1			$^7F_0 - 24\ 751{,}43_1$	B
4 055,10	S	S	50	1	Simple		$^7F_0 - 24\ 653{,}3_1$	B
4 070,15	S	M	20		Simple			
4 092,22	S	S	30	1			$^7F_1 - 26\ 633{,}4_1$	B
4 101,92	S	S	50	2 (3)	− 47			
4 102,49	S	S	25	3 (2)	49,5			
4 140,01	S	S	100		Simple	− 197*		
4 151,08	M	S	30		Simple			
4 151,41	M	S	50		Simple	− 167*		
4 159,93	S	S	50		Simple	− 261*		
4 206,47	VS	VVS	200	1	128 ; 128* ; 46**	− 155 ; 133*	$^7F_0 - 23\ 766{,}2_1$	C
4 208,24	VS	VS	40		Simple			
4 221,87	S	M	40		Simple			
4 224,10	S	M	40		116*			
4 261,15	M	W		3 (2)	67			
4 261,88	S	S		1	30		$^7F_1 - 25\ 660{,}9_1$	B
4 269,76	S	M		2	80,73*	− 91	$^7F_1 - 25\ 617{,}55_2$	
4 281,18	S	M	30	2	31		$^7F_2 - 27\ 651{,}22_2$	
4 302,33	W	VW	20				$^7F_2 - 27\ 536{,}10_3$	A
4 310,30	M	M		1	Simple		$^7F_1 - 25\ 397{,}3_1$	B
4 310,70	S	M			Simple			
4 367,37	S	S	25	4	44	− 199		
4 392,09	M	M	20		Simple ; 138**			
4 404,9	S	VS	400 h	3 (4)	− 42	− 169		
4 409,53	M	W			Simple			
4 414,72	M	VW	15	2	− 36	− 128	$^7F_1 - 24\ 848{,}7_2$	
4 425,01	M	VW	10	3 (4)	− 29,5	− 220		
4 433,79	S	S			Simple		$^7F_1 - 24\ 751{,}4_1$	B
4 453,15	S	S	50		Simple		$^7F_1 - 24\ 653{,}3_1$	B
4 455,92	M	W		3 (4) ?	− 40			
4 476,24	W	—					$^7F_2 - 26\ 633{,}4_1$	B
4 478,64	M	—	25			− 93*		
4 506,63	S	S	40		Simple	− 193 ; − 195*		
4 507,63			10 h		78*			
4 512,75			10		94*			
4 553,45	S	S	20	2	− 34	− 115	$^7F_1 - 24\ 158{,}75_2$	
4 624,81	VS	M	30		Simple	+ 100		
4 634,55	M		12	3 (2)	66			
4 636,36	M	VW	6	1	128	− 155	$^7F_1 - 23\ 766{,}18_1$	
4 646,62	S	M	8	2	37,5			
4 673,40	S	W	20	3	27		$^7F_3 - 27\ 536{,}1_3$	
4 676,46	S	W	30	5 (4)	92	− 223		
4 689,56	S	S	25	2	78,72**	− 96	$^7F_2 - 25\ 617{,}5_2$	
4 698,92			15		101*			
4 712,76	S		15	2	44		$^7F_1 - 23\ 416{,}6_1$	
4 720,72	S		25	6 (5)	65, 60*, 65**			
4 735,40	VS	VS		2	92, 97*			
4 738,55	W		8				$^7F_2 - 25\ 397{,}2_1$	A
4 741,82	W		20		89*			
4 753,47	W				48*			
4 798,93	W		40		35*	− 169*		
4 814,44	VS	M	30	2	66, 68**			
4 852,04	M		10	2 (3)	25	+ 110		
4 860,21	VW		20	4 (3)	44	− 90 ?		
4 864,89							$^7F_2 - 24\ 848{,}7_2$	A
4 888,17	VW						$^7F_2 - 24\ 751{,}4_1$	A
4 894,41	M	S	14 h	1	74,5		$^7F_0 - 20\ 425{,}75_1$	
4 911,74	M		10				$^7F_2 - 24\ 653{,}3_1$	B
4 986,78	S	M	60		Simple	− 235 ; − 235*		
5 004,4	M		30		Simple	+ 155		
5 044,57	M		60	5	43 ; 49**	− 213 ; − 215*		
5 058,91	VW						$^7F_4 - 27\ 536{,}1_3$	A
5 078,93	W			4	38	− 115,5	$^7F_3 - 25\ 828{,}1_4$	
5 089,95	VVW			5 (6)	36			

TABLEAU XXI *(suite)*

λ (Å) [10] [60] [81]	Intensités Four King [10] Ém.	Abs.	Cathode creuse	J	Structure hyperfine 10^{-3} cm^{-1} (mK)	Déplacement isotopique 10^{-3} cm^{-1} (mK)	Classification	Remarque
5 118,95	VVW		30	1				
5 126,67				1				
5 132,90			15	1				
5 135,60			10	1	118 ?	- 147 ?	$^7F_2$ - 23 766,18$_1$	A
5 229,47	VVW						$^7F_2$ — 23 416,6$_1$	A
5 269,82	VVW		50	6 (7)	107, 114*, 73**	111		C
5 344,71			8				$^7F_3$ — 24 848,7$_2$	A
5 358,44			30		74*			
5 381,0	S		30	1	0,5			
5 486,25	W		15	1	76,5		$^7F_1$ — 20 425,7$_1$	
5 498,47	S	S	50	2	83 ; 81*		$^7F_1$ — 20 385,4$_2$	
5 537,56	W		50	4	34 ; 37**		$^7F_4$ — 25 818,1$_4$	
5 538,07	VW			5 (6)	— 39			
5 549,39	M		40	2	— 43,5 ; 46**, 38*	121	$^7F_3$ — 24 158,7$_2$	
5 561,98	VS	S	50	3 (4)	— 54, 52*, 57**	169		
5 570,47	S	M	25		Simple ; 121*	— 107,5		
5 590,48	VS	S	30		Simple	127 ; 122*		
5 592,29	S	M	15	2-1	— 38 ; 24**			
5 628,41	VW		30	6 (7)	53 ; 53**	- 123		
5 630,46	VS	S	100	1	22,5	126 ; 123		
5 667,50	W		30	2-2	101,5 ; 101** ; 100*	215		
5 712,42	S	S	30	1	20	+ 60	$^7F_0$ — 17 500.88$_1$	
5 733,15	M	W	50	3-2	64 ; 59* ; 67**	191		
5 839,04	S	M	30	3	62, 54* ; 66**		$^7F_2$ — 21 420,9$_3$	
5 864,88	VS	M	50	1	66, 62* ; 64**	78		
5 918,0			20	3	46,5 ; 47**			
5 983,25	S	S	100	4	30 ; 34**	— 214		
6 032,35	W			5	44,0			
6 092,20	M	W	50	3	49,5 ; 50* ; 53**			
6 100,45	W		30	6 (5)	63 ; 64**			
6 105,5	W			(4)	53			
6 119,52			50	6 (5)	47	+ 62		
6 176,21			50	6 (7)	74 ; 71*			
6 192,81	S	S	200	2	40 ; 39* ; 40**	77, 77*	$^7F_1$ — 18 346,9$_2$	
6 214,94	W			2	80		$^7F_2$ — 20 385,4$_2$	
6 304 72	S	S	50	1	38,5		$^7F_0$ — 15 856,8$_1$	
6 449,6					64*			
6 486,75	W	W		2	25,5	+ 130	$^7F_1$ 17 615,352	
6 488,87	M	S		1	42,5	+ 124	$^7F_0$ 15 406,8$_1$	
6 535,26	W			1	21,0	+ 60	$^7F_1$ - 17 500,8$_1$	
6 544,24				3	58,5		$^7F_3$ — 21 420,9$_3$	
6 609,11	M			3	37,5	+ 78	F_2 — 19 426.2$_3$	
6 614,45				(4)				
6 627,91				4	39,0	+ 81	$^7F_3$ — 21 227,9$_4$	
6 673,07					Simple			
6 880,18	M			2	23,0		$^7F_1$ — 16 734,10$_2$	
6 887,60	S	M		4	— 76,5	102,5		
	Tube sans électrode							
7 019,94	3		x	2	76,0		$^7F_3$ — 20 385,4$_2$	
7 116,82	5		x	2	37,5	+ 75	$^7F_2$ — 18 346,9$_2$	
7 322,27	6		x	1	37,0	+ 133	$^7F_1$ — 15 856,8$_1$	
7 325,93	6		x	3	53,0		$^7F_4$ — 21 420,95$_3$	
7 431,16	5		x	4	33	- 75	$^7F_4$ — 21 227,85$_4$	
7 507,84	6		x	2	25		$^7F_2$ — 17 615,352	
7 526,95	6		x	3	33,5	80	$^7F_3$ — 19 426.2$_3$	
7 571,93	6		x	1	42,5		$^7F_1$ — 15 406,8$_1$	
7 572,95	6		x	1	19	60	$^7F_2$ — 17 500,88$_1$	
8 040,03	5						$^7F_2$ 16 734,10$_2$	A
8 192,89	5						$^7F_3$ — 18 346,9$_2$	A
8 580,01	5						$^7F_4$ 19 426,2$_3$	A
8 650,30	2						$^7F_2$ — 16 856,8$_1$	A
8 715,37	5						$^7F_3$ — 17 615,352	A
8 836,29	6		x	2	19		$^7F_1$ — 13 517,52	

Tableau XXII

Structures hyperfines de raies appartenant aux spectres I ou II du plutonium.

Longueurs d'ondes (Å)	Intensités [14]	Intensités c.c	J ?	Structures hyperfines 10^{-3} cm^{-1} (mK)	Longueurs d'ondes (Å)	Intensités [14]	Intensités c.c	J ?	Structures hyperfines 10^{-3} cm^{-1} (mK)
7 068,86	5	x	⩾ 5	55	8 495,79	4			Simple
7 092,44	5	x	⩾ 5	60,5	8 501,06	5			Simple
7 141,65	4	x		Simple	8 512,89	4			Hfs ∼ 40 mK
7 258,04	6	x		20	8 580,01	5			Dissymétrique
7 312,66	5	x	⩾ 5	78	8 597,17	6			Simple
7 329,65	5	x		Simple	8 664,92	6	x	4,3	+ 52,5
7 331,64	6	x	4 (5)	26	8 678,78	6	x	3	+ 39
7 423,57	4	x	⩾ 4	72,5	8 729,91	6	x		Simple
7 447,85	5	x	⩾ 4,5	61	8 737,45	5		3,2	− 78
7 487,60	5	x		Simple	8 739,78	6			Simple
7 499,59	6	x		Simple	8 751,50	5	x	1	− 41
7 609,83	6	x		Simple	8 806,33	6		2,3	− 86,5
7 655,57	5	x		Hfs ∼ 15 mK	8 814,28	6	x		Simple
7 663,15	5	x	2 (3)	24	8 852,22	6		3,4	123
7 689,37	5	x		Simple	8 831,99	5		1	− 96
7 758,15	5	x		Simple	8 838,27	6	x		Simple
7 798,62	5	x	3 (4)	34,5	8 917,58	4		3,4	+ 45,5
7 885,06	5		2 (3)	68,5	∼ 9 000			3,4	− 71
7 948,44	4	x		Simple	9 025,46	3			Simple
8 005,18	5		3,4	68,0	9 089,84	4			Simple
8 102,44	6	x		Hfs ∼ 40 mK	9 140,50	3			Simple
8 130,95	6	x		Hfs ∼ 40 mK	9 149,74	3			Simple
8 172,71	5		⩾ 3,4	− 48	∼ 9 193			4,5	+ 46
8 190,93	4		4 (5)	− 56	∼ 9 241			2,3	+ 40
8 189,98	4			Simple	∼ 9 254			1 ?	92,5
8 309,62	6			Simple	9 288,22	4			Simple
8 435,43	5	x	1	− 30	9 301,70	3		⩾ 3	− 76
					9 347,96	4		⩽ 4	− 55

Niveaux impairs donnant lieu à des transitions aboutissant sur le multiplet $^7F_{0-6}$

Vingt-cinq niveaux impairs ont été mis en évidence jusqu'ici, soit par l'étude des structures hyperfines, soit par effet Zeeman [13] [14]. Les valeurs de J, les structures hyperfines, les déplacements isotopiques ainsi que les valeurs connues de *g* de ces niveaux se trouvent réunis dans le tableau XXIII. Le nombre de raies classées à partir de ces niveaux est de 70 environ. Pour étendre, la classification du spectre de Pu I, à peine amorcée, il serait souhaitable de pouvoir poursuivre l'étude des structures hyperfines et du déplacement isotopique, à la fois vers l'ultra-violet et l'infrarouge ; la possession d'échantillon enrichi en ^{240}Pu (de l'ordre de 10 p. 100) faciliterait énormément l'interprétation des enregistrements.

Positions des configurations excitées de Pu I par rapport au terme fondamental ^7F

La configuration fondamentale de Pu I est paire (f^6s^2) et les configurations excitées de même parité peuvent être f^6ds, f^5dsp, f^5d^2p ou f^7p par exemple, tandis que les configurations excitées impaires sont du type : f^6sp, f^6dp, f^5ds^2, f^5d^2s et f^7s.

On peut essayer de prévoir à l'aide des données rela-

Tableau XXIII

Pair				Impair				
Niveaux cm^{-1}	J	g [13]	Hfs 10^{-3} cm^{-1}	Niveaux cm^{-1}	J	g [13]	Hfs 10^{-3} cm^{-1}	Déplacement isotopique 10^{-3} cm^{-1} (mK)
0,0	0			13 517,5	2		19	
2 203,6	1	1,45	0,25	15 406,8	1		42,5	X + 124
4 299,6	2	1,46	2,3	15 856,8	1		38,5	+ 133
6 144,3	3	1,48	7	16 734,1	2		23	
7 774,4 ?	4		12	17 500,88	1	2,27	21	+ 60
				17 615,35	2		25,5	+ 130
				18 346,9	2		40	+ 77
				19 426,2	3		40	+ 78
				20 385,4	2	1,91	83	
				20 525,75	1	1,29	75	
				21 227,95	4		46	+ 81
				21 420,95	3		65	
				23 416,57	2		44	
				23 766,2	1	2,05	128	− 155
				24 158,75	2		− 34	− 118
				24 653,30	1	0,81	0	
				24 751,43	1	0,64	0	
				24 848,73	2		− 36	− 128
				25 397,28	1	0,75	0	
				25 617,55	2	1,34	80	− 93
				25 660,90	1		30	
				25 828,08	4		45	− 116
				26 633,40	1	1,08		
				27 536,10	3		34	
				27 651,22	2		31	

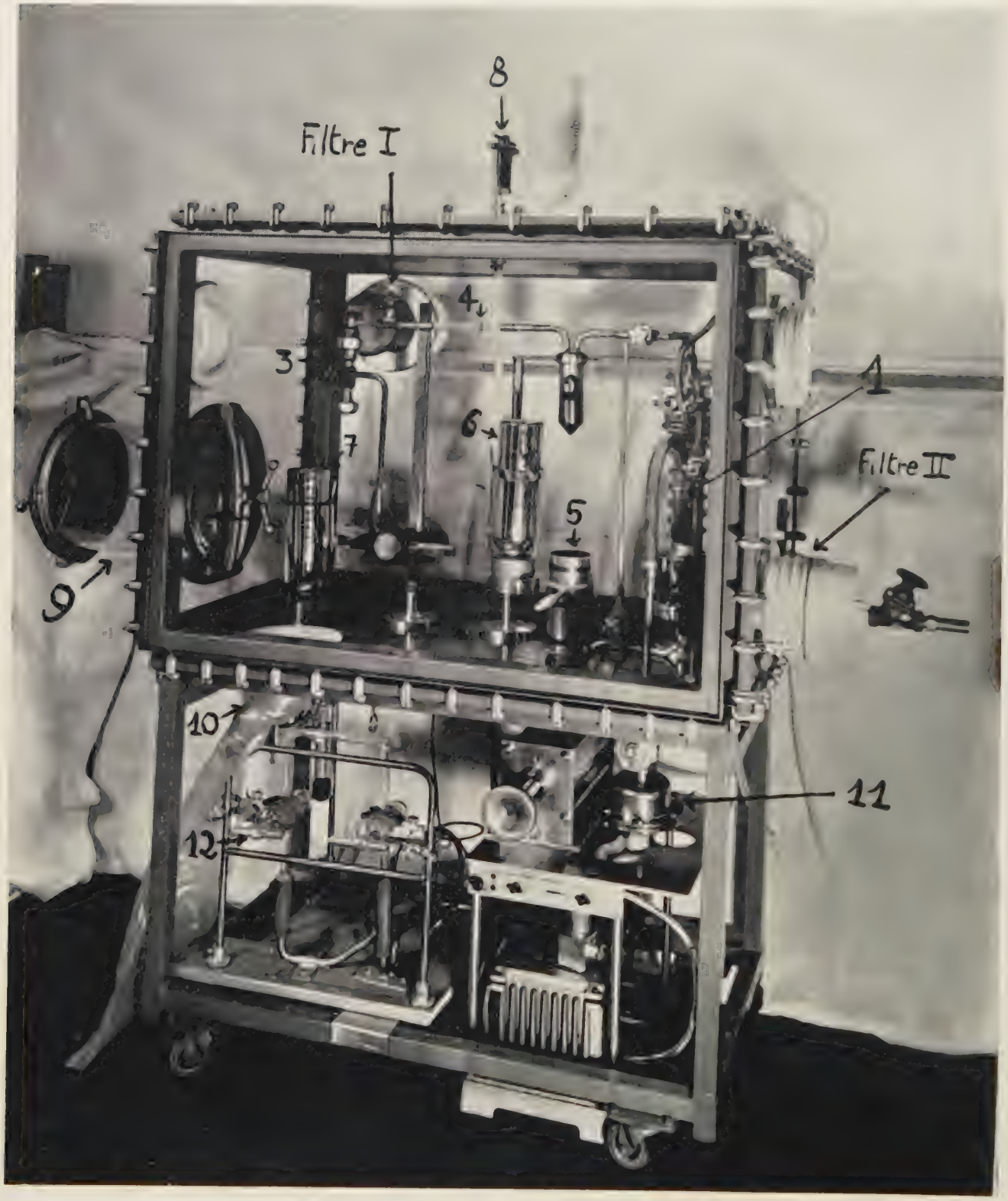


FIG. [illegible]

tives aux spectres voisins [5] [18] [31] [54], la position des premiers niveaux appartenant à ces diverses configurations par rapport au niveau fondamental $^7F_0$.

Pour Z = 91 (protoactinium) nous n'avons aucune donnée et pour Z = 93 (neptunium), nous savons que l'état fondamental est $5f^4 6d7s^2$ [38].

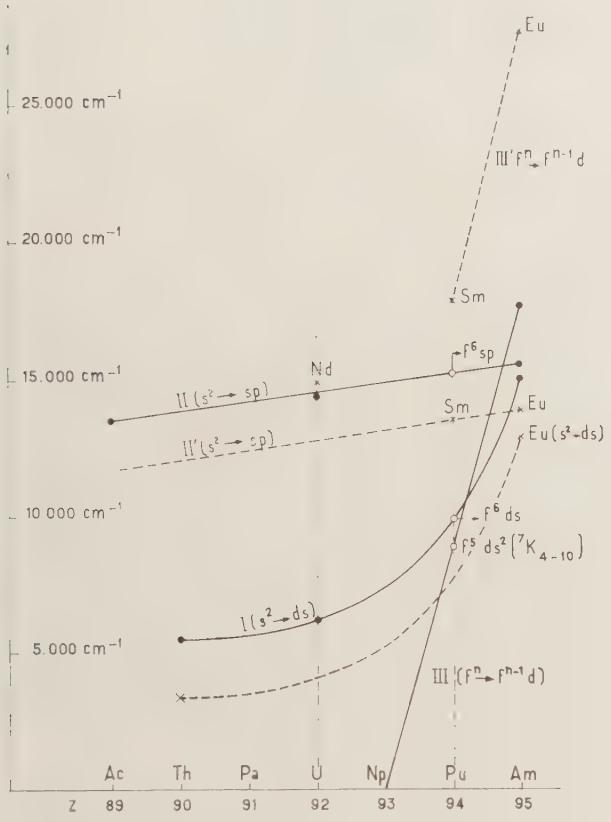


FIG. 21.

On peut représenter l'énergie nécessaire pour faire passer un électron $7s$ (appartenant à une configuration fondamentale comportant deux électrons $7s$) à l'état $6d$ ou $7p$ en fonction du nombre atomique Z. La courbe I (fig. 21) représente la transition $7s^2 - 6d7s$ depuis le thorium (Z = 90) jusqu'à l'américium (Z = 95). Pour Z = 94, ce qui correspond au plutonium, la courbe I montre que la transition $s^2 - ds$ correspond à 10 000 cm^{-1} environ, c'est-à-dire que l'on devrait s'attendre à ce que le premier niveau appartenant à la configuration f^6ds se trouve à 10 000 cm^{-1} au-dessus du niveau $^7F_0$ de l'état fondamental. La courbe II analogue à la courbe I représente la transition $7s^2 - 7s7p$. Pour le plutonium, le premier niveau appartenant à la configuration f^6sp devrait apparaître vers 15 000 cm^{-1}.

La courbe II relative aux éléments homologues de terres rares (Eu — Sm) se trouve dans la même région : l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron $6s$ à l'état $6p(6s^2 - 6s6p)$ est également de l'ordre de 14 000 cm^{-1}.

Enfin, la courbe III reliant le niveau fondamental du neptunium (Z = 93, f^4ds^2) au premier niveau de la configuration f^6ds^2 de l'américium permet de prévoir que le premier niveau ($^7K_4$) de la configuration f^5ds^2 de Pu I se trouve probablement à moins de 8 000 cm^{-1} du niveau $^7F_0$ de l'état fondamental.

Les niveaux les plus profonds des multiplets $^7F_{0\text{-}6}(f^6s^2)$ et $^7K_{4\text{-}10}(f^5ds^2)$ se trouvent donc groupés dans un domaine ne dépassant pas 10 000 cm^{-1} à partir du terme fondamental $^7F_0$: par conséquent la plupart des raies intenses enregistrées à la fois en émission et en absorption (four King) sont dues principalement d'une part à des transitions entre les configurations suivantes :

$$f^6s^2 - f^5ds^2 \qquad f^5ds^2 - f^5dsp$$
$$f^6s^2 - f^6sp \qquad (f^5d^2s - f^5dsp)$$
$$f^6s^2 - f^5d^2s \qquad f^5ds^2 - f^67s8s$$

et d'autre part, à un degré moindre, aux transitions du type $f^6ds - f^6sp$, $f^6ds - f^6dp$, car l'apparition du premier niveau de la configuration f^6ds n'est attendue que vers 10 000 cm^{-1}.

Le tableau XXIV résume l'ensemble des prévisions.

TABLEAU XXIV

Configuration	Position probable du 1er niveau (cm^{-1})
$5f^67s^2$	0
$5f^56d7s^2$	< 8 000
$5f^66d7s$	~ 10 000
$5f^67s7p$	~ 15 000
$5f^56d^27s$	~ 15 000

Déplacement isotopique des configurations excitées de Pu I

Il est possible, à l'aide des déplacements isotopiques mesurés de certaines raies de Pu II ($\lambda = 4\,468{,}58$ Å et $\lambda = 4\,726{,}51$ Å, par exemple) d'évaluer le déplacement isotopique dû à l'électron $7s$. De même la raie 4 206,47 Å de Pu I permet d'attribuer une valeur (à quelque 20 p. 100 près) du déplacement isotopique de la configuration f^6s^2. En effet, la raie $\lambda = 4\,206{,}47$ Å ($^7F_0 - 23\,766{,}8_1$) avec un déplacement isotopique égal à 155 mK est issue d'un niveau appartenant à une configuration possédant un électron s puisque ce niveau possède la plus grande structure hyperfine mesurée (128 mK) sur les raies du spectre d'arc. Il est raisonnable d'admettre que cette configuration est f^6sp et la raie considérée est donc due à une transition entre les configurations $f^6s^2 - f^6sp$. En négligeant en première approximation l'effet d'écran dû à l'électron $7p$ (ce qui

est légitime, car dans le cas de l'americium l'effet semble inférieur à 6 p. 100) on peut écrire les relations suivantes :

$$\partial T(f^6sp) \simeq \partial T(f^6s)$$

avec :

$$\frac{\partial T(f^6s^2)}{\partial T(f^6s)} = 1{,}5 \pm 0{,}1 \quad \text{et} \quad \partial T(f^6s^2) - \partial T(f^6sp) = 155\ mK$$

d'où l'on tire :

$$\left.\begin{array}{l} \partial T(f^6s) \simeq 310\ \text{mK} \\ \partial T(f^6s^2) \simeq 465\ \text{mK} \end{array}\right\} \text{ pour } {}^{239}\text{Pu} - {}^{240}\text{Pu}.$$

En admettant que le déplacement isotopique ^{239}Pu — ^{240}Pu soit de 465 mK pour la configuration f^6s^2 et en négligeant, dans un premier temps, l'effet des perturbations, on peut à l'aide des relations empiriques exposées en partie au premier chapitre, déterminer (à 20 p. 100 près) le déplacement isotopique probable des configurations excitées.

Dans le cas de l'americium [30] nous avons les relations suivantes :

$$\frac{\partial T(5f^7 7s6d)}{\partial T(5f^7 7s^2)} = \frac{300\ \text{mK}}{600\ \text{mK}} = \frac{1}{2} \qquad (1)$$

$$\frac{\partial T(5f^6 6d7s^2)}{\partial T(5f^7 7s^2)} = \frac{763\ \text{mK}}{600\ \text{mK}} = 1{,}27 \qquad (2)$$

$$\frac{\partial T(5f^6 6d7s)}{\partial T(5f^7 6d7s)} = \frac{547\ \text{mK}}{300\ \text{mK}} = 1{,}82 \qquad (3)$$

$$\frac{\partial T(5f^7 7s8s)}{\partial T(5f^7 s^2)} = \frac{450\ \text{mK}}{600\ \text{mK}} = 0{,}75. \qquad (4)$$

Dans le cas de l'uranium, on a d'après J. Blaise [5] la relation suivante :

$$\frac{\partial T(f^3ds^2)}{\partial T(f^3d^2s)} = \frac{1\,200\ \text{mK}}{650\ \text{mK}} = 1{,}85. \qquad (5)$$

Par analogie la relation (1) permet d'écrire dans le cas du plutonium (avec $\partial T(5f^6 7s^2) = 465$ mK) :

$$\frac{\partial T(5f^6 7s6d)}{\partial T(5f^6 7s^2)} = \frac{\partial T(5f^6 7s6d)}{465\ \text{mK}} = \frac{1}{2}$$

d'où :

$$\partial T(5f^6 7s6d) \simeq 232\ \text{mK}$$

La relation (2) conduit à :

$$\frac{\partial T(5f^6 6d7s^2)}{\partial T(5f^6 6d7s)} = \frac{\partial T(5f^6 6d7s^2)}{232} = 1{,}27$$

d'où :

$$\partial T(5f^6 6d7s^2) \simeq 570\ \text{mK}$$

En procédant identiquement, il devient possible de fixer un ordre de grandeur des déplacements isotopiques ^{239}Pu — ^{240}Pu des principales configurations relatives au spectre de Pu I (tableau XXV).

TABLEAU XXV

Configurations paires	Déplacement isotopique probable (mK)	Configurations impaires	Déplacement isotopique probable (mK)
f^6s^2	465	f^5ds^2	590
f^6ds	232	f^5d^2s	320
f^5dsp	400	f^6sp	300
$f^6 7s8s$	350	f^7s	170
		f^6dp	0

Bien entendu les déplacements isotopiques ainsi calculés ne seront observés qu'en l'absence de perturbations. Or, il est certain, par exemple, que les configurations f^5ds^2, f^6sp et f^5d^2s de même parité, proche l'une de l'autre, se perturbent mutuellement de sorte que les déplacements isotopiques que l'on observera pourront prendre toutes les valeurs possibles comprises entre des valeurs limites sensiblement représentées par le tableau ci-dessus.

Néanmoins, la présence ou l'absence d'une structure hyperfine associée à la valeur du déplacement isotopique nous permettra, malgré l'existence de perturbations, soit de préciser les configurations électroniques de certains niveaux impairs que nous avons déterminés, soit d'indiquer les types de transitions entre configurations excitées auxquels pourront être rattachées un certain nombre de raies non encore classées.

Configurations électroniques probables des niveaux impairs connus (Pu I)

(transitions allant à l'état fondamental).

1° **Déplacement isotopique positif.** — Les niveaux ci-dessous (tableau XXVI) donnent naissance à des transitions, aboutissant au multiplet fondamental $^7F_{0\text{-}6}$, dont le déplacement isotopique représenté par X a été évalué à 465 mK. Le déplacement isotopique de ces trois niveaux vaut donc en moyenne 592 ± 5 mK. Seule la configuration f^5ds^2 dont la valeur calculée de 590 mK (tableau XXVI) permet d'interpréter cette grande valeur du déplacement isotopique. Il ne fait aucun doute que ces trois niveaux doivent être rattachés à la configuration f^5ds^2 et les déplacements isotopiques mesurés (+ 124, + 133 et + 130 mK) correspondent aux transitions entre les configurations f^5ds^2 et f^6s^2. Il est intéressant de noter que dans le cas du samarium on se trouve en présence d'une situation tout à fait analogue. P. Brix et H. Kopfermann [18] attribuent à la configuration fondamentale de Sm I ($4f^6 6s^2(^7F_0)$) un

déplacement isotopique de 421 mK, tandis que certains niveaux excités possèdent un déplacement isotopique de l'ordre de 613 mK, donc supérieur à celui de l'état fondamental.

TABLEAU XXVI

Niveaux	J	Structure hyperfine (mK)	Déplacements isotopiques (mK)
15 406,8	1	42,5	X + 124
15 856,8	1	38,5	X + 133
17 615,35	2	25,5	X + 130

Brix et Kopfermann ont montré [18] que ce grand déplacement isotopique de 613 mK pouvait s'interpréter à l'aide de la configuration $4f^5 5d6s^2$: l'absence d'un électron $4f$ ($4f^5$ au lieu de $4f^6$) a pour effet de diminuer l'effet d'écran de la couche $4f^n$, ce qui conduit à l'observation de déplacements isotopiques positifs dans les raies.

Cependant dans le cas du plutonium, l'existence d'une structure hyperfine ne s'explique pas *a priori* (les deux configurations f^5ds^2 et f^6s^2 ne comportant ni d'électron s célibataire, ni d'électron $p_{1/2}$). Néanmoins l'interaction entre d'une part la configuration f^5ds^2 et d'autre part les configurations f^5d^2s et f^6sp possédant un électron s, permet de rendre compte de l'existence d'une structure hyperfine pour certains niveaux de la configuration f^5ds^2 (cas analogue : americium I le niveau 17 858,18 cm^{-1} (f^6ds^2) présente une structure hyperfine égale à — 313 mK).

D'autre part, les multiplets les plus profonds de la configuration f^5 sont ^{6}PFH (en couplage LS). L'addition d'un électron d produit les termes ^{7,5}SPDFGHIK qui sont également ceux attendus pour la configuration f^5ds^2. Si la règle de Hund demeure valable pour les états excités, c'est le multiplet $^7K_{4\text{-}10}$ qui serait le plus profond (et que nous avons situé à moins de 8 000 cm^{-1}), tandis que les niveaux avec J = 1 et 2 pourraient appartenir par exemple aux multiplets ^{7,5}DFG de la configuration f^5ds^2 situés vers 15 000 cm^{-1}.

2° **Déplacement isotopique négatif.** — D'après le tableau XXVIII les transitions entre les configurations conduisant à des déplacements négatifs sont les suivantes :

$f^6s^2 - f^6sp$ — 155 mK
$f^6s^2 - f^5d^2s$ — 145 mK

Le niveau 23 766 (J = 1) avec une structure hyperfine de 128 mK et un déplacement isotopique de — 155 mK appartient probablement à la configuration f^6sp (sans que nous puissions exclure la configuration f^5d^2s), mais il nous est impossible d'identifier avec certitude le terme correspondant à ce niveau, et ceci bien que la valeur de g nous soit connue grâce à l'étude de l'effet Zeeman ($g = 2{,}05$) [14].

Transitions entre états excités

Nous nous bornerons à examiner parmi toutes les transitions possibles entre états excités, celles qui nous semblent les plus probables (par comparaison avec ce qui est connu dans les spectres de l'uranium I et de l'americium I).

Ces transitions sont les suivantes :

a) $f^5ds^2 - f^5dsp$ — 190 mK (analogie uranium) ;
b) $f^5ds^2 - f^67s8s$ — 240 mK (analogie americium) ;
c) $f^6sp - f^67s8s$ ~ 0 (légèrement positif) ;
d) $f^6ds - f^6dp$;
e) $f^6ds - f^6sp$.

Les valeurs de J des niveaux correspondant aux configurations f^5dsp et f^67s8s qui donnent naissance à des transitions aboutissant sur le terme $^7K_4$ de la configuration f^5ds^2 doivent être égales à 3,4 ou 5. Il en résulte qu'une raie due à ce type de transition doit présenter les quatre caractéristiques suivantes :

1° l'effet isotopique doit être de l'ordre de — 190 mK ou de — 240 mK (à 20 p. 100 près) ;

2° la raie doit être enregistrée en absorption (par le four King) puisque le niveau $^7K_4$ est probablement situé à moins de 8 000 cm^{-1} à partir du terme fondamental $^7F_0$;

3° elle doit présenter, en général, une structure hyperfine due à l'électron s des configurations f^5dsp et f^67s8s ;

4° la valeur de J déduite des mesures d'intensité des composantes hyperfines doit être au moins égale à 3.

Les raies possédant les quatre caractéristiques énumérées ci-dessus sont les suivantes (tableau XXVII) :

TABLEAU XXVII

Longueur d'onde λ (Å)	Intensité			Valeur de J	Structure hyperfine (en mK)	Déplacement isotopique $^{239}Pu - ^{240}Pu$ (en mK)
	Four King		Cathode creuse			
	Ém.	Abs.				
6 887,8	S	M	300*	4	— 76,5	— 192,5
5 983,25	S	S	100	4	+ 30	— 214
5 561,98	VS	S	50	3-4	— 54	— 169
4 676,46	S	W	30	4 (5)	+ 92	— 222
4 425,01	M	VW	15	3-4	— 29,5	— 220
4 404,9	S	VS	400 h	3-4	— 42	— 169
4 367,7	S	S	25	4	+ 44	— 199

Parmi ces six raies, figure la raie $\lambda = 6\,887{,}8$ qui est la plus intense du spectre émis par la cathode creuse ; nous l'avons notée 300*.

Enfin, la proximité des configurations $5f^6 6d 7s^2$ et $5f^6 7s^2$ distantes de moins de 8 000 cm^{-1} (25 kcal/mol) nous fait comprendre la facilité avec laquelle, selon les conditions physico-chimiques du milieu, un électron $5f$ peut se transformer en électron $6d$: ceci correspond aux multiples valences observées dans le cas du plutonium (3, 4, 5, 6). Dans le cas du samarium, la configuration $4f^5 5d 6s^2$ plus élevée que la configuration f^6sp (tableau XXIX) ne conduit qu'aux valeurs 2 et 3.

TABLEAU XXIX

Sm I	$4f^6 6s^2$	0	Pu I	$5f^6 7s^2$	0
	$4f^6 6s 6p$	13 796		$5f^5 6d 7s^2$	$< 8\,000$
	$4f^5 5d 6s^2$	18 075		$5f^6 7s 7p$	$\sim 15\,000$

Cette situation est analogue à celle rencontrée dans le cas de l'américium et mise en lumière quantitativement pour la première fois par Fred et Tomkins [30].

CONCLUSION

L'étude des structures hyperfines et du déplacement isotopique des raies du spectre d'arc du plutonium a permis de confirmer la configuration fondamentale du plutonium neutre $5f^6 7s^2$ tout en précisant la structure du multiplet fondamental $^7F_{0\text{-}6}$. En outre, la configuration $f^5 ds^2$ a été mise en évidence et nous avons pu localiser le premier niveau de cette configuration, lequel se trouve situé dans un domaine compris entre 2 000 et 8 000 cm^{-1} compté à partir du niveau le plus profond $^7F_0$. La proximité des configurations $f^5 ds^2$ et $f^6 s^2$ aide à comprendre la facilité avec laquelle, selon les conditions physico-chimiques du milieu, un électron $5f$ peut se transformer en électron $6d$; ceci correspondrait aux multiples valences observées dans le cas du plutonium, alors que dans le cas du samarium (valence 2 et 3), la configuration $f^5 ds^2$, plus élevée que la configuration $f^6 sp$ est située vers 18 000 cm^{-1}.

La classification du spectre d'arc du plutonium a été abordée : cependant le premier multiplet de la configuration $5f^6 7s 8s$ n'est pas encore connu — ce qui aurait permis la détermination du potentiel d'ionisation du plutonium neutre — et il faudrait pour résoudre ce problème disposer d'une part d'une liste de longueurs d'onde plus précises que celles qui existent jusqu'à présent et d'autre part posséder des échantillons contenant l'isotope 240 en concentration plus grande, de l'ordre de 10 p. 100, pour poursuivre dans de meilleures conditions l'étude du déplacement isotopique.

Cette dernière condition remplie, nous sommes persuadés que l'utilisation du spectromètre Fabry-Pérot photo-électrique reste la méthode de choix pour l'extension et le contrôle de la classification du spectre d'arc du plutonium.

RÉSUMÉ

L'étude des structures hyperfines (^{239}Pu) et du déplacement isotopique ^{239}Pu — ^{240}Pu a été effectué à l'aide du spectromètre Fabry-Pérot photoélectrique ; avec cet instrument il est aisé de mesurer les rapports des intensités des composantes hyperfines avec une précision de l'ordre du pour-cent, précision suffisante pour déduire les nombres quantiques J des niveaux responsables des raies observées. D'un autre côté, la mesure des distances entre composantes hyperfines permet de donner un ordre de grandeur du moment magnétique de ^{239}Pu. Grâce aux valeurs de J déterminées, nous avons pu montrer que la configuration de l'état fondamental de Pu I était, contrairement à des observations antérieures (l'une par des auteurs hollandais, l'autre par des auteurs russes), bien $5f^6 7s^2$ en accord avec une mesure de résonance magnétique effectuée au Lawrence Laboratory à Berkeley.

De plus nous avons déterminé d'une part la position des cinq premiers niveaux du multiplet $^7F_{0\text{-}6}$ correspondant à la configuration fondamentale $5f^6 7s^2$ et d'autre part la structure hyperfine de ces mêmes niveaux. Dès lors, la classification du spectre d'arc du plutonium pouvait être amorcée : 25 niveaux impairs ont été mis en évidence et si le nombre de raies classées demeure modeste (70 environ), elles représentent néanmoins 30 p. 100 de l'intensité globale du spectre d'arc émis par une cathode creuse dans le visible. D'un autre côté, le déplacement isotopique de certaines raies, joint aux renseignements donnés par le spectre émis par le four King, indique que les premiers niveaux de la configuration $5f^5 6d 7s^2$ se trouvent relativement bas (à moins de 8 000 cm^{-1} du terme fondamental $^7F_0$) conformément d'ailleurs aux prévisions que l'on peut faire à partir des données que l'on possède sur les spectres d'arc des éléments voisins.

Si les résultats présentés ci-dessus n'étaient pas connus

jusqu'ici c'est principalement à cause de la complexité du spectre du plutonium rendant l'étude de l'effet Zeeman très pénible. De plus la faible valeur du moment magnétique conduit à des structures hyperfines très serrées et il faut avoir recours, pour pouvoir les résoudre, à des sources capables de fournir des raies dont la largeur soit inférieure à 15 mK. Cette dernière exigence nous a conduit à construire une cathode creuse refroidie à l'azote liquide enfermée dans une enceinte donnant toute garantie au point de vue sécurité. L'ensemble de l'installation — source et boîte à gants — est décrit au chapitre traitant des méthodes expérimentales.

RÉFÉRENCES

1. Albertson (W.). — *Physical Review*, 1935, **47**, 370 ; 1937, **52**, 644.
2. Bakalina (N.) and Ionov (N. J.). — *Exp. Theor. Phys.*, 1959, **36**, 9, 709.
3. Bartlett (J. H.). — *Nature*, 1931, **128**, 408.
4. Blaise (J.). — *Annales Physiques*, Paris, 1958, 1019.
5. Blaise (J.). — *Atomic Spectroscopy Symposium Argonne*. U. S. A., 1961.
6. Blaise (J.) et Gluck (G.). — *Journal de Physique et le Radium*, 1959, **20**, 466.
7. Bleaney (B.), Llewellyn (P. M.), Pryce (M. A. L.) and Hall. — *Phys. Mag.*, 1954, **45**, 773.
8. Bohr (A.). — *Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Mat. Fys. Medd*, 1952, **26**, n° 14.
9. Bohr (N.). — *Zeits. Physik*, 1922, **9**, 1.
10. Bovey (L.). — *Spectrochimica Acta*, 1958, **10**, 383.
11. Bovey (L.). — *Journal of Scientific Instruments*, 1955, **32**, 376.
12. Bovey (L.), Atherton (N.), Beer (R.) et Ring (J.). — *Rapport A. E. R. E.*, 1960, n° 3398.
13. Bovey (L.) and Gerstenkorn (S.). — *J. O. S. A.*, 1961, **51**, 5, 522.
14. Bovey (L.) and Ridgeley (A.). — *Rapport A. E. R. E.*, 1960, n° 3393.
15. Bovey (L.) and Wise (H. S.). — *Rapport A. E. R. E.*, 1959, n° 2976.
16. Breit (G.). — *Reviews of Modern Physics*, 1958, **30**, n° 2, part. 1, 507.
17. Brix (P.). — *Zeits. Physik*, 1949, **126**, 341.
18. Brix (P.) and Kopfermann (H.). — *Zeits. Physik*, 1949, **126**, 344.
19. Brix (P.) and Kopfermann (H.). — *Reviews of Modern Physics*, 1958, **30**, n° 2, part. 1, 517.
20. Brochard (J.), Chabbal (R.), Chantrel (H.) et Jacquinot (P.). — *Journal de Physique et le Radium*, 1952, **13**, 433.
21. Casimir (H. B. C.). — *Teyler's Trocede Genootschap Haarlem*, 1936.
22. Chabbal (R.). — *Journal de Recherches*, 1953, C. N. R. S., n° 24.
23. Chabbal (R.) et Jacquinot (P.). — *Revue d'Optique*, 1961.
24. Chaika (M. P.). — *Opk. I. spektr.*, 1957, **3**, 372.
25. Champeau (R. J.) et Gerstenkorn (S.). — *Comptes Rendus Académie des Sciences*, Paris, 1960, t. **251**, 352.
26. Conway (J. G.). — *J. O. S. A.*, 1954, **44**, 276.
27. Diringer (M.). — *Comptes Rendus Académie des Sciences*, Paris, 1960, **250**, 828.
28. Dufour (Ch.). — *Thèse Paris*, 1950.
29. Eliachevitch (M. A.). — *Spectres des terres rares*, Moscou, 1953.
30. Fred (M.) and Tomkins (F.). — *J. O. S. A.*, 1957, **47**, n° 12, 1076.
31. Fred (M.) (voir référence 48, p. 456).
32. Gerstenkorn (S.). — *Rapport D. M. C. A.*, 1959, 748.
33. Gerstenkorn (S.). — *Spectrochimica Acta*, 1962, **18**, 353.
34. Goudsmit (S.). — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 663.
35. Goudsmit (S.) et Humphreys (C. J.). — *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 960.
36. Gruber. — *Thèse Université de Californie*, 1961.
37. Haissinsky (M.). — *La Chimie Nucléaire et ses Applications*, Masson, Paris, 1957.
38. Hubbs (J. C.), Marrus (R. R.), Nierenberg (W. A.) et Worcester (J. L.). — *Physical Review*, 1958, **109**, 390.
93. Hugues (D.) and Eckart (C.). — *Physical Review*, 1930, **36**, 694.
40. Humbach (W.). — *Zeits. Physik*, 1952, **133**, 589.
41. Humbach (W.). — *Zeits. Physik*, 1955, **59**, 141.
42. Hund. — *Lien ienspektren*, p. 124.
43. Jackson (D. R.) et Kuhn (H. G.). — *Proc. Roy. Soc. A*, 1935, **148**, 335.
44. Jacquinot (P.) et Dufour (Ch.). — *Journal Recherches C. N. R. S.*, 1948, n° 6.
45. Jacquinot (P.). — *J. O. S. A.*, 1954, **44**, 162.
46. Judd (B. R.) and Lindgren (I.). — *Physical Review*, 1961, **122**, n° 6, 1802.
47. Judd (B. R.). — *Rapport U. C. R. L.*, 9779, Université de Californie, juin 1961.
48. Katz (J. J.) and Seaborg (G. J.). — *The Chemistry of the Actinide Elements*, 1957.
49. Kiess (C. C.), Humphreys (C. J.) and Laun (D. D.). — *Journal of Research Nat. Bureau Standards*, 1946, **37**, 37.
50. King (A. S.). — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1946, **89**, 301.
51. King (A. S.). — *The Astrophysical Journal*, 1935, **82**, n° 2, 140.
52. Klinkenberg (P. F. A.). — *Physica*, 1946, **12**, 33.
53. Klinkenberg (P. F. A.). — *Physica*, 1950, **16**, 618.
54. Klinkenberg (P. F. A.). — *Thèse Amsterdam*, 1955.
55. Kopfermann (H.). — *Kernmomente*. Akademische Verlagsgesellschaft, Francfort/Main, 1956.
56. Korostyleva (L. A.), Striganov (A. R.) and Yashin (N. M.). — *J. Exper. Theor. Phys. (J.E.T.P.)*, U. R. S. S., 1955, **28**, 471.
57. Krebs (K.) and Winkler (R.). — *Ann. Phys.*, 1957, **20**, 60 ; *Z. Physik*, 1960, **160**, 320.

58. LAPORTE (O.). — *Handbuch der Astrophysik*, Bd III, 1930, **2**, 645.
59. MACNALLY (J. R.) and GRIFFIN (P. M.). — *J. O. S. A.*, 1959, **49**, 162.
60. MACNALLY (J. R.). — O. R. N. L., 1960, 2154.
61. MACNALLY (J. R.). — *J. O. S. A.*, 1949, **39**, 271.
62. MANNING (Fred M.) et TOMKINS (F. S.). — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1108.
63. MARRUS (R. R.). — Thèse, 1958, Université de Californie.
64. MITCHEL (B. K.). — *J. O. S. A.*, 1961, **51**, 8, 847.
65. MOORE (Ch.). — International Joint Commission on Spectroscopy, Moscou, 1958.
66. MOTTELSON (B. R.) and NILSSON (S. G.). — *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk.*, 1959, **1**, nº 8.
67. PALLACE IONESCO. — *Ann. Physik*, 1961.
68. PRUNET (R.). — Diplômes d'Études Supérieures, Paris, 1960.
69. RACAH (G.). — *Nature*, 1932, **129**, 723.
70. RICHARDS (E. W. T.) et RIDGELY (A. R.). — *Rapport A. E. R. E.*, 1960, nº 3576.
71. ROSENTAL (J. E.) and BREIT (G.). — *Physical Review*, 1932, **41**, 459.
72. SCHULER (H.). — *Z. Phys.*, 1930, **59**, 150.
73. SCHULER (H.) and WESTMEYER (H.). — *Zeits. Physik*, 1933, **82**, 685.
74. SCHUURMANS (P.). — *Thèse Amsterdam*, 1946.
75. STEINHAUS (D. W.). — *Atomic Spectroscopy Symposium Argonne*, U. S. A., 1961.
76. STEUDEL (A.). — *Naturwis*, 1957, **44**, 249.
77. STRIGANOV (A. R.) et KOROSTYLEVA (L. A.). — *Optika i Spectroskopica*, 1956, **1**, 957.
78. STRIGANOV (A. R.) et KOROSTYLEVA (L. A.) and DONSTOV (P.). — *J. Exper. Theorit. Phys. U. R. S. S.*, 1955, **28**, 480.
79. TOLANSKY (S.) et BRADLEY (D. J.). — *Symposium of Interferometry*, Londres, 1959, p. 375.
80. TOMKINS (F. S.) and FRED (M.). — *J. O. S. A.*, 1957, **47**, 1087.
81. VAN DEN BERG (M.) and KLINKENBERG (P. F. A.). — *Physica*, **20**, 1954, 474.
82. VAN DEN BERG (M.), KLINKENBERG (P. F. A.) and REGNAULT (P.). — *Physica*, XX, 1954, **37**, 461.
83. VAN DEN BOSCH (J. C.). — *Handbuch der Physik. Spectroscopie*, II (Flugge S., Springer-Verlag, Berlin, 1957).
84. WHITE (H. E.). — *Phys. Review*, 1929, **34**, 1397.

II. — DÉTERMINATION DU MOMENT MAGNÉTIQUE DU PLUTONIUM 239

La relation de Goudsmit-Fermi-Segré reliant le moment magnétique μ *au facteur d'intervalle* a_{ns} *de l'électron* ns *permet, en particulier, d'évaluer le moment magnétique nucléaire du plutonium 239, pourvu que l'on soit capable de déterminer dans ce cas le facteur d'intervalle* a_{7s} *de l'électron 7s. C'est à partir des structures hyperfines des raies de* Pu II *que nous avons évalué le facteur d'intervalle* a_{7s} *et la valeur du moment magnétique ainsi déduite est égale à* $+ 0{,}21 \pm 0{,}06\ \mu_N$.

La disposition des composantes permet d'affirmer que le moment magnétique est positif, alors que la valeur théorique donnée par B. R. Mottelson et S. Nillson est négative et égale à $- 0{,}1\ \mu_N$. *La valeur trouvée* $+ 0{,}21\ \mu_N$ *diffère d'un facteur 10 de celle donnée par Hubbs et al.* ($\pm 0{,}02\ \mu_N$). *Cette dernière valeur, calculée à partir de la structure hyperfine du niveau* $^7F_1$ *de* Pu I *(étudiée par résonance magnétique) repose sur l'hypothèse que le couplage est* LS *: or, les structures fines et hyperfines du multiplet* $^7F_{0\text{-}6}$ *montrent que cette hypothèse est à rejeter. La valeur du moment magnétique calculée à partir du facteur d'intervalle* a_{7s} *est en principe indépendante du mode du couplage. La valeur proposée se trouve dans le domaine d'incertitude de la valeur donnée par Bleaney et al.* ($\pm 0{,}4 \pm 0{,}2\ \mu_N$) *(obtenue par résonance magnétique).*

INTRODUCTION

Les propriétés du noyau qui se manifestent dans la structure hyperfine des raies sont respectivement le spin (I), *le moment magnétique* (μ) *et le moment quadrupolaire* (Q). *Dans le cas du plutonium les valeurs de* I *et de* μ *des noyaux 239 et 241 connues jusqu'à présent sont résumées dans le tableau I ci-dessous :*

De ce tableau, il ressort que les valeurs des moments magnétiques μ^{239} *et* μ^{241} *sont très mal connues en grandeur et pas du tout en signe. Pour* μ^{239} *les résultats obtenus sont tout à fait contradictoires* [$\pm (0{,}4 \pm 0{,}2)\mu_N$ *et* $\pm 0{,}02\ \mu_N$] *et pour* μ^{241} *seule existe la valeur déterminée par Bleaney et al. Cette situation nous a conduit à envisager le calcul de* μ^{239} *à partir des structures hyperfines observées dans le spectre de* Pu II. *Quant au rapport* μ^{241}/μ^{239} *la possession d'un échantillon de* Pu^{241} *nous permettra de confirmer le rapport mesuré par Bleaney avec une précision au moins aussi bonne (Il sera alors peut-être possible d'esquisser le calcul de* Q^{241}. *Celui de* Q^{239} *avec* $I = 1/2$ *étant inaccessible à la spectroscopie optique). Il nous reste donc à rappeler les relations qui permettent, à partir des facteurs d'intervalles* A_J *des structures hyperfines, de calculer le moment magnétique dans le cas de* Pu^{239}.

TABLEAU I

Isotope	I et μ	Méthodes	Auteurs	Année
Pu^{239}	$I = 1/2$	Spectroscopie optique	Van den Berg, Klinkenberg, Regnault [13].	1954
	$\mu^{239} = \pm (0{,}4 \pm 0{,}2)\mu_N$	Résonance paramagnétique	Bleaney et al. [2].	1954
	$\mu^{239} = \pm 0{,}02\mu_N$	Résonance magnétique	Hubbs, Nierenberg Marrus et Worcester [6].	1958
Pu^{241}	$I = 5/2$	Résonance paramagnétique	Bleaney, Llewellyn, Price et Hall [2].	1954
	$\mu^{241} = \pm (1{,}4 \pm 0{,}6)\mu_N$			
	$\frac{\mu^{241}}{\mu^{239}} = (5{,}53 \pm 0{,}02)\mu_N$			

Relations entre facteur d'intervalle électronique a_{7s} et les facteurs d'intervalles A_J des structures hyperfines des multiplets $^8F_{1/2}$ et $^6F_{1/2}$ de Pu II.

Dans le cas du Pu^{239}, pour un terme de la configuration $5f^6 7s$ de Pu II, on peut admettre que la structure hyperfine est due uniquement à l'électron $7s$, la contribution des six électrons f étant négligeable. Pour évaluer le moment magnétique μ^{239} à l'aide de la relation de Goudsmit-Fermi-Segré :

$$\mu^{239} = a_{7s} \cdot \frac{3}{8} \cdot \frac{1}{1836} \cdot R_\infty \alpha^2 \cdot Z_a^2 Z \cdot \frac{n_a^3}{dn_a} \cdot \frac{dn}{F_r(j.Z)} \cdot \frac{1}{(1-\delta)} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon)}$$

il faut connaître, entre autres, le facteur d'intervalle a_{7s} de l'électron $7s$. En assimilant notre problème à celui des atomes alcalino-terreux dans le cas où seul un électron s est responsable de la structure hyperfine, nous avons entre le facteur d'intervalle A_J des structures hyperfines et le facteur d'intervalle a_{7s}, les relations suivantes dans les deux cas de couplages :

a) *Couplage* LS :

$$A_J = a_s \frac{J(J+1) + S(s+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \times \frac{S(s+1) + s(s+1) - S'(S'+1)}{2S(S+1)} \quad (1)$$

b) *Couplage* Jj :

$$A_J = a_s \frac{J(J+1) + L(L+1) + s(s+1) - J'(J'+1)}{2J(J+1)}.$$

Dans le cas du plutonium, on peut admettre que c'est le multiplet $5f^6\ ^7F_{0\text{-}6}$ de Pu III qui donne naissance (fig. 1) aux deux multiplets fondamentaux $5f^6 7s(^8F)$ et $5f^6 7s(^6F)$ de Pu II. Comme le niveau $^8F_{1/2}$ est issu du niveau $^7F_0$, la valeur du nombre quantique interne J' des électrons $5f^6$ est nulle et celle de leur spin total S' est 3. De même pour le niveau $^6F_{1/2}$ issu de $^7F_1$ de l'ion parent la valeur de J' est 1 et celle de S' est 3. Ceci nous permet d'établir les relations qui lient $A(^8F_{1/2})$ et $A(^6F_{1/2})$ au facteur d'intervalle a_{7s} dans les cas de couplage extrême, soit :

a) pour $A(^8F_{1/2})$, on a : $J = 1/2$, $S = 7/2$, $L = 3$, $s = 1/2$, $S' = 3$, $J' = 0$, d'où en remplaçant ces valeurs dans les relations écrites plus haut (1), on a :

$$\text{Cas LS} : A(^8F_{1/2}) = \frac{3}{7} a_{7s}$$

$$\text{Cas } Jj : A(^8F_{1/2}) = a_{7s} ;$$

b) pour $A(^6F_{1/2})$, on a les valeurs : $J = 1/2$, $S = 5/2$, $L = 3$, $s = 1/2$, $S' = 3$, $J' = 1$, d'où :

$$\text{Cas LS} : A(^6F_{1/2}) = \frac{5}{21} a_{7s}$$

Cas Jj : $A(^6F_{1/2}) = \frac{1}{3}\, a_{7s}$.

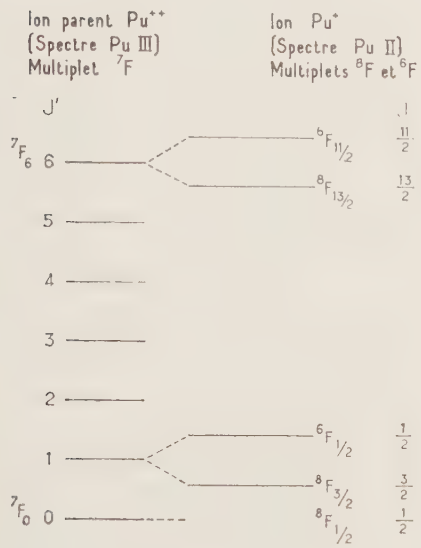


FIG. I.

les valeurs ainsi calculées des coefficients de séparation des deux niveaux hyperfins sont différentes dans les deux modes de couplage. Comme on ignore quel est le mode de couplage valable pour Pu II (ce qu'on sait par contre c'est que le couplage n'est sûrement pas LS ni Jj) il faut appliquer la méthode de la somme d'énergie due à Goudsmit [5] : la somme des facteurs d'intervalles $A(^8F_{1/2}) + A(^6F_{1/2})$ est la même dans le cas du couplage LS que dans le cas du couplage Jj :

a) en couplage LS, nous avons :

$$A(^8F_{1/2}) + A(^6F_{1/2}) = \frac{3}{7}\, a_{7s} + \frac{5}{21}\, a_{7s} = \frac{2}{3}\, a_{7s};$$

b) en couplage Jj, nous avons :

$$A(^8F_{1/2}) + A(^6F_{1/2}) = a_{7s} - \frac{1}{3}\, a_{7s} = \frac{2}{3}\, a_{7s}.$$

Le tableau II contient toutes les relations entre le facteur d'intervalle électronique a_{7s} et les facteurs d'intervalles A_J des différents termes des multiplets $^8F_{1/2}$ et $^6F_{1/2}$ identifiés jusqu'ici.

Il suffira donc, sans avoir à connaître le mode de couplage dans Pu II, pour obtenir a_{7s} de déterminer expérimentalement les facteurs d'intervalles $A(^8F_J)$ et $A(^6F_J)$. Le calcul de μ^{239} pourra alors être envisagé à condition de connaître la valeur des divers autres facteurs de la relation de Goudsmit-Fermi-Segré. Nous verrons lors du calcul de μ (§ 4) que l'état actuel de la classification du spectre de Pu II ne permet pas d'évaluer le facteur $n_a^3/dn_a/dn$ et que nous serons obligés de nous contenter d'une approximation.

TABLEAU II

Niveaux \ Couplage	LS	Jj	Relations indépendantes du couplage
$A(^8F_{1/2})$	$+\frac{3}{7}\, a_{7s}$	a_{7s}	$A(^8F_{1/2}) + A(^6F_{1/2}) = \frac{2}{3}\, a_{7s}$
$A(^6F_{1/2})$	$+\frac{5}{21}\, a_{7s}$	$-\frac{1}{3}\, a_{7s}$	
$A(^8F_{3/2})$	$+\frac{1}{7}\, a_{7s}$	$+\frac{1}{3}\, a_{7s}$	$A(^8F_{3/2}) + A(^6F_{3/2}) = \frac{2}{15}\, a_{7s}$
$A(^6F_{3/2})$	$-\frac{1}{105}\, a_{7s}$	$-\frac{1}{5}\, a_{7s}$	
$A(^8F_{5/2})$	$+\frac{5}{49}\, a_{7s}$	$+\frac{1}{5}\, a_{7s}$	$A(^8F_{5/2}) + A(^6F_{5/2}) = \frac{2}{35}\, a_{7s}$
$A(^6F_{5/2})$	$-\frac{11}{245}\, a_{7s}$	$-\frac{1}{7}\, a_{7s}$	
$A(^8F_{7/2})$	$+\frac{13}{147}\, a_{7s}$	$+\frac{1}{7}\, a_{7s}$	$A(^8F_{7/2}) + A(^6F_{7/2}) = \frac{2}{63}\, a_{7s}$
$A(^6F_{7/2})$	$-\frac{25}{441}\, a_{7s}$	$-\frac{1}{9}\, a_{7s}$	

Calcul du facteur d'intervalle a_{7s} à partir des facteurs d'intervalles A_J des structures hyperfines des multiplets $^8F_{1/2}$ et $^6F_{1/2}$.

L'étude des structures hyperfines des raies du tableau III conduit aux facteurs d'intervalles $A(^8F_J)$ des quatre premiers niveaux du multiplet $^8F_{1/2\text{-}13/2}$, tandis que les structures hyperfines des raies du

TABLEAU III

λ (Å)	Classification	Structure hyperfine 10^{-3} cm^{-1}
4 141,22	$^8F_{5/2}$ — 28 110,43 (3/2)	— 158 [8]
4 504,80	$^8F_{3/2}$ — 24 206,80 (3/2)	— 164 ± 2
4 536,15	$^8F_{1/2}$ — 22 038,80 (1/2)	243 ± 2 46 ± 2
4 630,82	$^8F_{7/2}$ — 27 305,1 (5/2)	— 169 ± 5

tableau IV permettent d'évaluer le facteur d'intervalle $A(^6F_{3/2})$ du niveau $^6F_{3/2}$ du multiplet $^6F_{1/2\text{-}11/2}$. En utilisant la relation :

$$A(^8F_{3/2}) + A(^6F_{3/2}) = \frac{2}{15} a_{7s},$$

il sera possible d'évaluer a_{7s}.

TABLEAU IV

λ (Å)	Classification	Structure hyperfine 10^{-3} cm^{-1}
4 249,63	$^6F_{3/2}$ — 29 026,5 (5/2)	+ 118 [8]
4 289,08	$^8F_{7/2}$ — 29 026,5 (5/2)	— 115 [8]
4 664,19	$^8F_{5/2}$ — 25 403,6 (5/2)	— 139 ± 2
5 023,37	$^6F_{3/2}$ — 25 403,6 (5/2)	+ 89 ± 1

Structure hyperfine des quatre premiers niveaux du multiplet $^8F_{1/2\text{-}13/2}$. — Si l'on considère les rapports suivants :

$$\frac{A(^8F_{1/2})}{2A(^8F_{3/2})} ; \frac{2A(^8F_{3/2})}{3A(^8F_{5/2})} \text{ et } \frac{3A(^8F_{5/2})}{4A(^8F_{7/2})}$$

qui ne sont autres que les rapports $\frac{\Delta W_J}{\Delta W_{J+1}}$ des structures hyperfines des quatre premiers niveaux, du multiplet $^8F_{1/2\text{-}13/2}$, on obtient d'après le tableau II les rapports figurant au tableau V ci-après dans les deux cas de couplage.

Ce tableau montre clairement qu'en l'absence de perturbation et quel que soit le couplage, le rapport des structures hyperfines des niveaux $^8F_{1/2}$ ($\Delta W_{1/2}$) et $^8F_{3/2}$ ($\Delta W_{3/2}$) est égal à 1,50 et que les structures hyperfines $\Delta W_{3/2}$, $\Delta W_{5/2}$ et $\Delta W_{7/2}$ des trois niveaux $^8F_{3/2}$, $^8F_{5/2}$ et $^8F_{7/2}$ (fig. 4) doivent être sensiblement égales (à 5 p. 100 près).

TABLEAU V

Couplage \ $\frac{\Delta W_J}{\Delta W_{J+1}}$	$\frac{A(^8F_{1/2})}{2A(^8F_{3/2})}$	$\frac{2A(^8F_{3/2})}{3A(^8F_{5/2})}$	$\frac{3A(^8F_{5/2})}{4A(^8F_{7/2})}$
LS	$\frac{3}{2}$	0,94	0,86
J_j	$\frac{3}{2}$	1,10	1,05

Les raies λ = 4 504,80 (fig. 2) et λ = 4 536,15 Å (fig. 3) permettent de vérifier la relation $\Delta W_{1/2}/\Delta W_{3/2} = 1{,}5$. En effet, la structure hyperfine mesurée est de 164 mK et le rapport des intensités des composantes hyperfines est égal à 1,63 ± 0,03. Si le niveau supérieur d'où est issue la raie λ = 4 504,80 Å avait une structure nulle, dans ce cas le rapport des intensités mesuré devrait être égal à $\frac{J+1}{J} = \frac{5}{3} = 1{,}66$, il en résulte que les 164 mK peuvent être (à 2 mK près) entièrement attribués à la structure hyperfine du niveau $^8F_{3/2}$. Quant à la structure hyperfine du niveau $^8F_{1/2}$, elle est directement donnée par la raie λ = 4 536,15 Å ($^8F_{1/2}$ — 22 038,8 1/2) (fig. 3) et est égale à (243 ± 2) mK, d'où :

$$\frac{\Delta W_{1/2}}{\Delta W_{3/2}} = \frac{243 \pm 2}{164 \pm 2} = 1{,}48 \pm 0{,}03$$

en excellent accord avec la valeur calculée 1,50.

D'autre part, les plus grandes structures hyperfines mesurées aboutissant sur les niveaux $^8F_{5/2}$ et

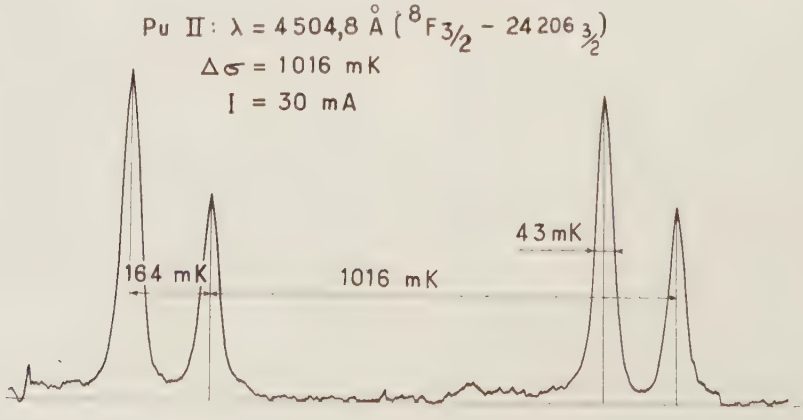


FIG. 2.

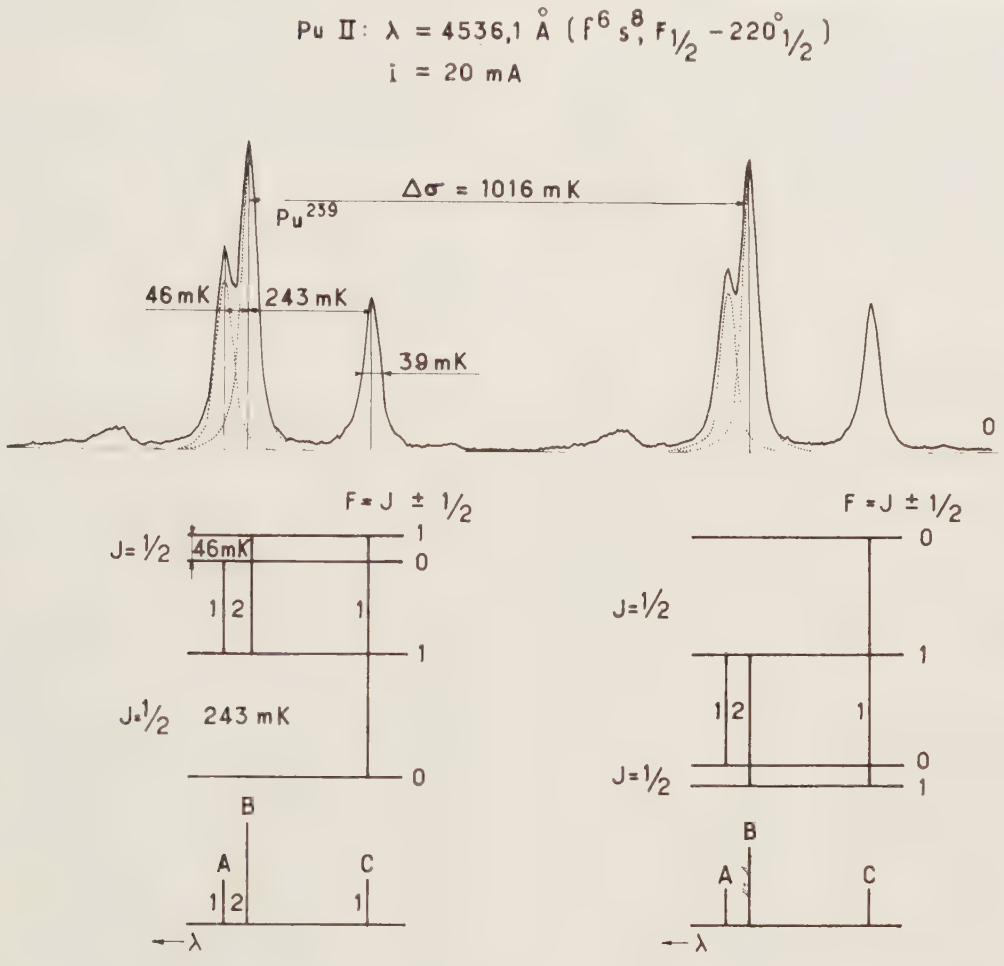


FIG. 3.

$^8F_{7/2}$ sont respectivement égales à 158 mK (pour $\lambda = 4\ 141{,}22$ Å ($^8F_{5/2} - 28\ 110{,}43$ 5/2)) et à 169 mK (pour $\lambda = 4\ 630{,}82$ ($^8F_{7/2} - 27\ 305{,}1$ 5/2)). Les rapports suivants :

$$\frac{\Delta W_{3/2}}{\Delta W_{5/2}} = \frac{164}{158} = 1{,}04 \text{ (compris entre 0,94 et 1,10)}$$

$$\frac{\Delta W_{5/2}}{\Delta W_{7/2}} = \frac{158}{169} = 0{,}935 \text{ (compris entre 0,86 et 1,06)}$$

montrent que la structure hyperfine des niveaux 28 110,4 et 27 305,1 est négligeable en première approximation.

Finalement le schéma hyperfin des quatre premiers niveaux du multiplet $^8F_{1/2}$ peut être représenté par le tableau VI : les facteurs d'intervalles correspondants A obtenus par la relation $\Delta W_J = \frac{A}{2}(2J + 1)$ sont indiqués à côté de chaque niveau.

TABLEAU VI

J multiplet $^8F_{1/2\text{-}13/2}$		F	*Facteur d'intervalle* $A(^8F_J)$
		4	
J = 7/2	$^8\Delta W_{7/2} = 169$ mK ± 8		$A(^8F_{7/2}) = 42{,}2 \pm 3$ mK
		3	
		3	
J = 5/2	$^8\Delta W_{5/2} = 158$ mK ± 8		$A(^8F_{5/2}) = 52{,}6 \pm 3$ mK
		2	
		2	
J = 3/2	$^8\Delta W_{3/2} = 164$ mK ± 2		$A(^8F_{3/2}) = 82 \pm 1$ mK
		1	
		1	
J = 1/2	$^8\Delta W_{1/2} = 243$ mK ± 2		$A(^8F_{1/2}) = 243 \pm 2$ mK
		0	

Structure hyperfine du multiplet $^6F_{1/2\text{-}11/2}$. — Contrairement au cas du multiplet $^8F_{1/2}$, les rapports calculés $^6\Delta W_J/^6\Delta W_{J+1}$ des structures hyperfines du multiplet $^6F_{1/2}$ varient considérablement en fonction du couplage envisagé. Seul jusqu'ici le facteur d'intervalle $A(^6F_{3/2})$ du niveau $^6F_{3/2}$ nous est accessible : en effet, les raies $\lambda = 4\,664{,}19$ Å et $\lambda = 5\,023{,}37$ Å issues du niveau commun 25 403,6 (5/2) permettent d'écrire en mK (fig. 4) :

$$^8\Delta W_{5/2} - 139 = {}^6\Delta W(^6F_{3/2}) + 89$$

mais :

$$^8\Delta W_{5/2} = 3A(^8F_{5/2}) = 158 \pm 8,$$

il vient :

$$^6\Delta W(^6F_{3/2}) = 2A(^6F_{3/2}) = -70 \pm 12 \text{ mK}.$$

De même les raies $\lambda = 4\,289{,}08$ Å et 4 249,63 Å issues du niveau commun 29 026,5 (5/2) donnent (fig. 5) :

$$^8\Delta W_{7/2} - 115 = {}^6\Delta W_{3/2} + 118,$$

comme :

$$^8\Delta W_{7/2} = 169 \pm 8,$$

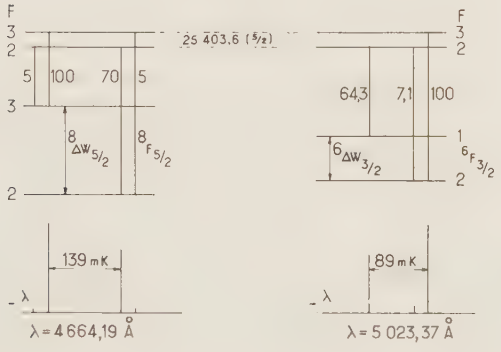


FIG. 4.

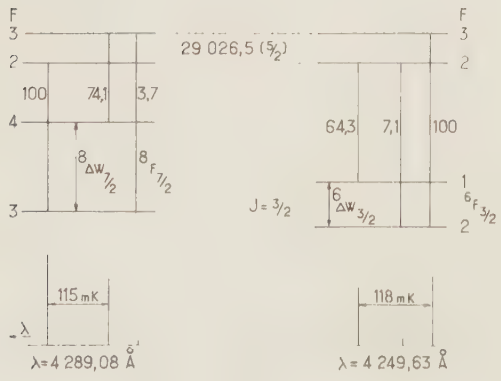


FIG. 5.

il vient :

$$^6\Delta W_{3/2} = 2A(^6F_{3/2}) = -64 \pm 12,$$

finalement, on peut admettre :

$$\boxed{A(^6F_{3/2}) = -33{,}5 \pm 4 \text{ mK}}$$

Valeur de a_{7s}. — En portant les valeurs établies ci-dessus $A(^8F_{3/2}) = 82 \pm 1$ mK et $A(^6F_{3/2}) = -33{,}5 \pm 4$ mK dans la relation $A(^8F_{3/2}) + A(^6F_{3/2}) = \frac{2}{15} a_{7s}$, il vient :

$$\boxed{a_{7s} = 364 \pm 37 \text{ mK}}$$

Nous retrouvons pour a_{7s} la valeur que nous avons admise dans un premier travail [3] ($a_{7s} = 364 \pm 18$ mK) bien qu'avec une précision moindre : cela est dû au fait que la détermination du facteur d'intervalle $A(^6F_{3/2})$ résulte de la différence entre deux mesures de structures hyperfines pour lesquelles nous avons admis une erreur de 5 p. 100. Cependant, la nouvelle détermination du facteur a_{7s} est plus satisfaisante, car elle repose sur la détermination des deux facteurs d'intervalles $A(^8F_{3/2})$ et $A(^6F_{3/2})$ alors que dans notre premier travail, nous avons admis que la valeur du facteur d'intervalle $A(^6F_{1/2}) = 0 \pm 10$ mK, en nous basant sur le fait que certaines raies aboutissant sur le niveau $^6F_{1/2}$ apparaissent simples, c'est-à-dire sans structure hyperfine apparente.

Lorsque nous disposerons d'une liste de raies classées de Pu II (Mac Nally et Griffin [9] n'ont publié qu'une liste de *niveaux*) il nous sera facile de reprendre les mesures des structures hyperfines des raies aboutissant sur les multiplets $^8F_{1/2}$ et $^6F_{1/2}$ pour obtenir directement la valeur des séparations hyperfines des niveaux $^8F_{5/2}$, $^8F_{7/2}$ et $^6F_{3/2}$, $^6F_{5/2}$, $^6F_{7/2}$, ce qui permettrait de déterminer le facteur d'intervalle a_{7s} avec une précision qui pourra atteindre 1 p. 100. Toutefois, entre les facteurs d'intervalles $A(^6F_{1/2})$ et $A(^6F_{3/2})$, on peut également établir une relation indépendante du mode de couplage.

En effet, on a (tableau II) :

$$\frac{A(^8F_{1/2}) + A(^6F_{1/2})}{A(^8F_{3/2}) + A(^6F_{3/2})} = \frac{2}{3} a_{7s} \times \frac{15}{2a_{7s}} = 5$$

comme : $A(^8F_{3/2})/A(^8F_{1/2}) = 1/3$ quel que soit le mode de couplage et que : $A(^8F_{1/2}) = 243$ mK, il vient :

$$A(^6F_{1/2}) = 162 + 5A(^6F_{3/2}).$$

Cette relation nous permettra de préciser le signe du facteur $A(^6F_{1/2})$ du niveau $^6F_{1/2}$ difficilement mesurable directement à cause de sa petitesse. En adoptant pour $A(^6F_{3/2})$ la valeur $-33{,}5 \pm 4$ mK, il vient : $A(^6F_{1/2}) < 0$.

Calcul du moment magnétique μ^{239} à partir du facteur d'intervalle électronique a_{7s}.

La relation de Goudsmit-Fermi-Segré utilisée pour déterminer le moment magnétique μ^{239} :

$$\mu^{239} = \left[\frac{3}{8}\cdot\frac{m_p}{m}\cdot\frac{1}{R_\infty\alpha^2}\cdot\frac{1}{F_r\,j.Z}\cdot\frac{1}{1}\cdot\frac{1}{\delta_j(1-\varepsilon)}\right] \cdot a_{7s}\cdot\frac{1}{ZZ_a^2}\cdot\frac{n_a^3}{dn_a/dn}$$

contient l'expression $n_a^3/dn_a/dn$ que nous ne connaissons pas car les données spectroscopiques relatives au spectre de Pu II sont insuffisantes. Cependant, on peut admettre que le potentiel d'ionisation de Pu II est de l'ordre de 12 V et en déduire la valeur de n_a par la relation $n_a = Z_a\sqrt{\frac{R_\infty}{T}}$. Le tableau VII montre en effet, que dans le cas où la configuration fondamentale comporte deux électrons *s* équivalents le potentiel d'ionisation du spectre II est sensiblement le double de celui du spectre I.

Comme le potentiel d'ionisation de l'uranium I est de 6,08 ± 0,08 V d'après J. N. Bakalunia et N. Ionov [1] et celui de l'americium I de 6,0 V d'après Fred et Tomkins [4] on en déduit que le potentiel d'ionisation de Pu II est de l'ordre de 12 V, ce qui conduit pour n_a à une valeur de :

$$n_a = Z_a\sqrt{\frac{R_\infty}{T}} = 2\sqrt{\frac{13{,}53}{12}} = 2{,}12.$$

En adoptant pour l'expression $n_a^3/dn_a/dn = 10$, on introduit une erreur sur le moment magnétique qui ne devrait pas excéder 10 p. 100.

Pour $F_r(j.Z) = F_r\left(\frac{1}{2}, 94\right)$ les tables donnent la valeur 3,65 et les courbes de Kopfermann [7] donnent pour $(1-\delta)(1-\varepsilon)$ la valeur 0,75. Avec $a_{7s} = 364$ mK ± 37, on obtient finalement :

$$\mu^{239} = +\,0{,}21 \pm 0{,}06 \text{ magnétons nucléaires}$$

Cette valeur devra être à nouveau révisée lorsque le spectre du plutonium II sera mieux connu à cause des approximations faites ($n_a^3/dn_a/dn = 10$). Cependant la disposition des composantes hyperfines nous permet d'affirmer que le moment magnétique nucléaire est positif, alors que la valeur théorique prévue d'après B. R. Mottelson et S. G. Nilsson [11] est négative et égale à $-0{,}1\ \mu_N$. La valeur que nous proposons ($+\,0{,}21\ \mu_N \pm 0{,}06$) se trouve dans le domaine d'incertitude de Bleaney qui trouve $\mu^{239} = \pm\,(0{,}4 \pm 0{,}2)\mu_N$ [2].

Comparaison entre la valeur de μ^{239} déduite des facteurs d'intervalle $A(^8F_J, {}^6F_J)$ de Pu II et la valeur de μ^{239} déduite du facteur d'intervalle $A(^7F_J)$ de Pu I.

La valeur de $\mu^{239} = +\,0{,}21 \pm 0{,}06\ \mu_N$ que nous proposons est calculée à partir de la détermination du facteur d'intervalle hyperfin a_{7s} de l'électron *7s*. Elle diffère d'un facteur 10 de celle donnée par Hubbs et al. ± 0,02 μ_N, calculée à partir du facteur d'intervalle hyperfin dû à l'électron *5f*. Pour évaluer μ^{239}, Hubbs et al. ont opéré de la façon suivante : après avoir déterminé par résonance magnétique la structure hyperfine ΔW_1 du niveau $^7F_1$, trouvé égal à 0,25 mK ainsi que la valeur du facteur de décomposition de Landé $g_{J=1} = 1{,}4975$, en bon accord avec la valeur théorique 1,5012 dans le cas du couplage LS, ces auteurs ont établi la relation suivante, reliant d'une part le facteur d'intervalle $A(^7F_J)$ avec d'autre part le facteur de Landé nucléaire g_I :

$$A(^7F_J) = \frac{\mu_0^2}{1\,836}\cdot g^1\left\langle\frac{1}{r_3}\right\rangle_{5f}\left\{\frac{J(J+1)+58}{90}\right\} \qquad (1)$$

(en couplage LS) où :

g_I : est le facteur de Landé nucléaire
μ_0 : magnéton de Bohr

$\left\langle\frac{1}{r_3}\right\rangle$: valeur moyenne du rayon nucléaire des électrons *5f* pris égal à 3,89 a_0^{-3} (a_0 : première orbite de Bohr) par analogie avec l'uranium.

Cette relation exprimée en mK peut également s'écrire :

$$A(^7F_J) = 6{,}2\,g_I\left\{\frac{J(J+1)+58}{90}\right\}\text{mK}.$$

TABLEAU VII

Potentiels d'ionisation des spectres I et II des terres rares. Configuration $4f^n6s^2$.

Éléments	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Spectre I . . .	5,61	6,9	5,76	6,3		5,6	5,67	6,16						6,22	6,15
Spectre II . . .	11,43					11,4	11,21	12 à 13						12,05	14,25

Or d'après Manning, Fred et Tomkins [10], $\mu Am^{241} = + 1{,}4\ \mu_N$ (à 10-20 p. 100 près) d'où il résultait pour μ^{239}, un ordre de grandeur égal à 0,05 μ_N qui pouvait se comparer à la valeur déduite par Hubbs et al.

Il nous semble qu'il est plus légitime d'effectuer la comparaison $\mu Pu^{239}/\mu Am^{241}$ de la façon suivante : d'après la relation de Goudsmit-Fermi-Segré (voir paragraphe précédent), on a :

$$\frac{\mu Pu^{239}}{\mu Am^{241}} = \frac{F_r(j.95)}{F_r(j.94)} \cdot \frac{Z_{Am}}{Z_{Pu}} \cdot \frac{I^{239}}{I^{241}} \cdot \frac{\left(n_a^3/dn_a/dn\right) \text{Pu II}}{\left(n_a^3/dn_a/dn\right) \text{Am II}} \cdot \frac{(1-\delta)(1-\varepsilon)\ \text{Am}}{(1-\delta)(1-\varepsilon)\ \text{Pu}} \cdot \frac{(a_{7s})\ \text{Am}}{(a_{7s})\ \text{Pu}} \cdot$$

Comme les potentiels d'ionisation des deux spectres de Pu II et de Am II sont voisins, on peut admettre que l'on a :

$$\left(n_a^3/dn_a/dn\right) \text{Pu II} = \left(n_a^3/dn_a/dn\right) \text{Am II}.$$

De plus les tables donnent [7] : $F_r(1/2,\ 95) = 3{,}84$ et $Fr(1/2,\ 94) = 3{,}64$.

$$I^{239} = 1/2, \quad I^{241} = 5/2, \quad Z_{Pu} = 94, \quad Z_{Am} = 95$$
$$(a_{7s})_{Pu} = 364 \pm 37 \text{ mK} \quad \text{et} \quad (a_{7s})_{Am} = 666 \pm 6 \text{ mK [10]}.$$

Finalement, il vient $\mu Pu^{239}/\mu Am^{241} = 0{,}12 + 0{,}04$.

La différence entre les rapports (0,12 et 0,033) provient du fait que la structure hyperfine (50 mK) attribuée au plutonium, pour une configuration comportant un électron *s* a été sous-estimée : elle est de l'ordre de 150 à 200 mK (tableau III), ce qui entraîne pour μ^{239} un ordre de grandeur de 0,15 μ_N — 0,20 μ_N, en bon accord avec notre détermination (0,21 $\pm$ 0,06 μ_N).

RÉFÉRENCES

[1] BAKALUNIA (N.) et IONOV (N.). — *J. Exp. Theor. Phys.*, 1959, **36**, 9, 709.

[2] BLEANEY (B.), LLEWELLYN (P. M.), PRYCE (M. A. L.) et HALL. — *Phys. Mag.*, 1954, **45**, 773.

[3] CHAMPEAU (R. J.) et GERSTERNKORN (S.). — *Comptes Rendus Académie des Sciences*, Paris, 1960, **251**, 352.

[4] FRED (M.) et TOMKINS (F.). — *J. O. S. A.*, 1957, **47**, n° 12, 1076.

[5] GOUDSMIT (S.). — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 663.

[6] HUBBS (J. C.), MARRUS (R. R.), NIERENBERG (W. A.) et WORCESTER (J. L.). — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 390.

[7] KOPFERMANN (H.). — *Kernmomente*. Akademische Verlagsgesellschaft, Francfort-sur-le-Main, 1956.

[8] KOROSTYLEVA (L. A.), STRIGANOV (A. R.) et YASHIN (N. M.). — *J. Exper. Theor. Phys. (J. E. T. P.), U. R. S. S.*, 1955, **28**, 471.

[9] MAC NALLY (J. R.) et GRIFFIN (P. M.). — *J. O. S. A.*, 1959, **49**, 162.

[10] MANNING, FRED (M.) et TOMKINS (F. S.). — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1108.

[11] MOTTELSON (B. R.) et NILSSON (S. G.). — *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk*, 1959, **1**, n° 8.

[12] VAN DEN BERG (M.) et KLINKENBERG (P. F. A.). — *Physica XX*, 1954, 474.

[13] VAN DEN BERG (M.), KLINKENBERG (P. F. A.) et REGNAULT (P.). — *Physica XX*, 1954, **37**, 461.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Analyse isotopique par spectroscopie optique

Vu et approuvé :
Paris, le 3 mai 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.

S. GERSTENKORN

Imprimé avec les *Annales de Physique.* *Le Gérant :* G. Masson

Dépôt légal : 1962, 4e trimestre, N° d'ordre 4758, Masson et Cie, Éditeurs, Paris
Printed in France. Imprimerie Barnéoud S. A., Laval, N° 4542. — 12-1962.

Thèse publiée par les *ANNALES DE PHYSIQUE*, 13e Série - Tome 7, 1962